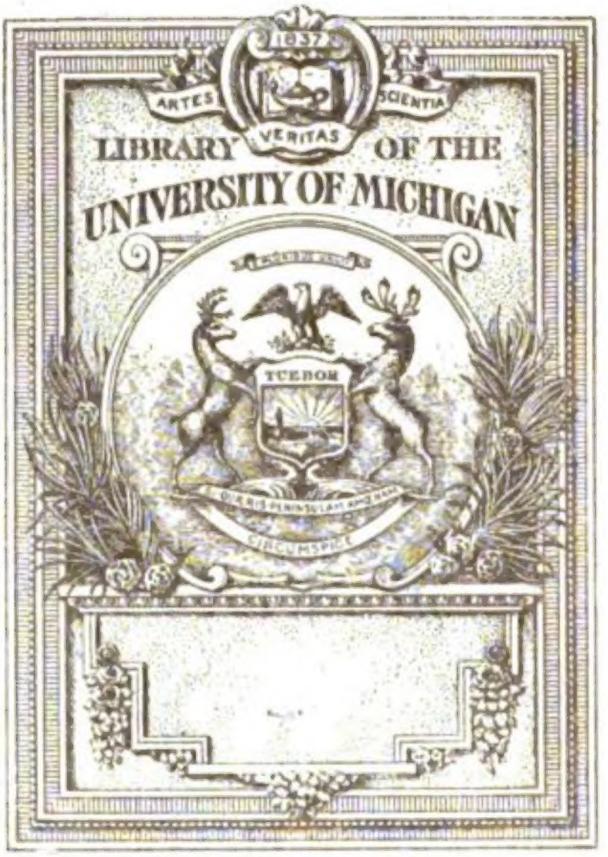
# Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahl...

Max Planck

Digitized by Google




THE GIFT OF
PROF. ALEXANDER ZIWET

Digitized by Google

Physics Lib.
QC
331
.P71
1913

Digitized by Google

# VORLESUNGEN

ÜBER DIE

# THEORIE DER WÄRMESTRAHLUNG

Digitized by Google

4247

8.1

Alexander Zinck

# VORLESUNGEN

ÜBER DIE

# THEORIE DER WÄRMESTRAHLUNG

Karl Ernst Ludwig

VON

DR. MAX PLANCK,
PROFESSOR DER THEORETISCHEN PHYSIK
AN DER UNIVERSITÄT BERLIN

MIT 7 ABBILDUNGEN

ZWEITE, TEILWEISE UMGEARBEITETE AUFLAGE

LEIPZIG, 1913
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Digitized by Google

Phys. lab.
Prof. Alex. Ziwet
gt.
4-12-1923

Copyright by Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1913.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

# Vorwort zur ersten Auflage.

In dem vorliegenden Buche ist der Hauptinhalt der Vorlesungen wiedergegeben, welche ich im Wintersemester 1905/6 an der Berliner Universität gehalten habe. Ursprünglich war es nur meine Absicht gewesen, die Ergebnisse meiner eigenen, vor zehn Jahren begonnenen Untersuchungen über die Theorie der Wärmestrahlung in eine zusammenhängende Darstellung zu vereinigen; doch bald zeigte es sich als wünschenswert, auch die Grundlagen dieser Theorie, von den KIRCHHOFFschen Sätzen über das Emissions- und Absorptionsvermögen angefangen, mit in die Behandlung hineinzuziehen, und so machte ich den Versuch, ein Lehrbuch zu schreiben, welches zugleich auch zur Einführung in das Studium der gesamten Theorie der strahlenden Wärme auf einheitlicher thermodynamischer Grundlage zu dienen geeignet ist. Dementsprechend nimmt die Darstellung ihren Ausgang von den einfachen bekannten Erfahrungssätzen der Optik, um durch allmähliche Erweiterung und Hinzuziehung der Ergebnisse der Elektrodynamik und der Thermodynamik zu den Problemen der spektralen Energieverteilung und der Irreversibilität vorzudringen. Hierbei bin ich öfters, wo es mir sachliche oder didaktische Gründe nahelegten, von der sonst üblichen Art der Betrachtung abgewichen, so insbesondere bei der Ableitung der KIRCHHOFFschen Sätze, der Berechnung des MAXWELLschen Strahlungsdrucks, der Ableitung des WIENschen Verschiebungsgesetzes und seiner Verallgemeinerung auf Strahlungen von beliebiger spektraler Energieverteilung. Die Resul-

421577

Digitized by Google

tate meiner eigenen Untersuchungen habe ich überall an den entsprechenden Stellen mit in die Darstellung hineingearbeitet. Ein Verzeichnis derselben findet sich zur bequemeren Vergleichung und Kontrollierung näherer Einzelheiten am Schluß des Buches zusammengestellt.

Es liegt mir aber daran, auch an dieser Stelle noch besonders hervorzuheben, was sich im letzten Paragraphen des Buches näher ausgeführt findet, daß die hier entwickelte Theorie keineswegs den Anspruch erhebt, als vollkommen abgeschlossen zu gelten, wenn sie auch, wie ich glaube, einen gangbaren Weg eröffnet, um die Vorgänge der Energiestrahlung von dem nämlichen Gesichtspunkt aus zu überblicken wie die der Molekularbewegungen.

München, Ostern 1906.

**Der Verfasser.**

---

# Vorwort zur zweiten Auflage.

Die neuere Entwicklung der physikalischen Forschung ist der in diesem Buche entworfenen speziellen Theorie, insbesondere der Hypothese des elementaren Wirkungsquantums, im großen und ganzen günstig gewesen. Vor allem hat sich meine Strahlungsformel bisher befriedigend bewährt, auch den sehr feinen systematischen Messungen gegenüber, welche im letzten Jahre in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg vorgenommen wurden. Noch direkter wohl wird der Grundgedanke der Quantenhypothese gestützt durch die von ihr gelieferten Werte für die Elementarquanta der Materie und der

Digitized by Google

Elektrizität. Als ich vor zwölf Jahren zum ersten Mal den Betrag des elektrischen Elementarquantums zu $4{,}69 \cdot 10^{-10}$ el. st. berechnete, galt allgemein als zuverlässigster Wert dieser Größe die von J. J. Thomson aus seinen geistvollen Versuchen über die Kondensation des Wasserdampfes an Gasionen abgeleitete Zahl $6{,}5 \cdot 10^{-10}$, welche die meinige um 38 % übersteigt. Seitdem haben die durch die Arbeiten von E. Rutherford, E. Regener, J. Perrin, R. A. Millikan, The Svedberg u. a. in bewunderungswürdiger Weise verfeinerten Messungsmethoden ausnahmslos zugunsten der strahlungstheoretischen Zahl entschieden, welche zwischen die von Perrin und die von Millikan hineinfällt.

Zu den beiden genannten voneinander ganz unabhängigen Bestätigungen hat sich als weitere starke Stütze der Quantenhypothese das inzwischen von W. Nernst aufgestellte Wärmetheorem gesellt, welches mit aller Deutlichkeit darauf hinzuweisen scheint, daß nicht nur die Strahlungs-, sondern auch die molekularen Vorgänge sich nach gewissen elementaren Quanten von bestimmter endlicher Größe abspielen. Denn sowohl die Quantenhypothese als auch das Nernstsche Wärmetheorem lassen sich zurückführen auf den einen einfachen Satz, daß die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit" (§ 120) eines physikalischen Zustandes eine bestimmte ganze Zahl ist, oder auch, was auf dasselbe hinausläuft, daß die Entropie des Zustandes einen ganz bestimmten, und zwar positiven, Wert besitzt, der im Minimum Null wird, während dagegen nach der klassischen Thermodynamik die Entropie unbegrenzt, bis ins negativ Unendliche, abnehmen kann. Diesen Satz möchte ich einstweilen als den eigentlichen Kern der Quantenhypothese betrachten.

Trotz der befriedigenden Übereinstimmung der angeführten Resultate, sowohl untereinander als auch mit der Erfahrung, haben die Ideenverbindungen, aus denen sie hervorgegangen sind, wohl vielfaches Interesse, aber, soweit ich urteilen kann, noch wenig allgemeinere Anerkennung gefunden, was jedenfalls damit

Digitized by Google

zusammenhängt, daß die Quantenhypothese bisher noch nicht zu einem befriedigenden Abschluß zu gelangen vermochte. Während viele Physiker sich gegenüber den von mir entwickelten Anschauungen aus konservativen Gründen ablehnend oder wenigstens zuwartend verhalten, haben einige Autoren sie von der entgegengesetzten Seite her als unzureichend angefochten und durch noch radikalere Annahmen ergänzen zu müssen geglaubt, wie die, daß jegliche strahlende Energie, auch die im leeren Raum frei fortschreitende, in unteilbaren Quanten oder Zellen auftrete. Da für die gedeihliche Entwicklung einer neuen Hypothese wohl nichts nachteiliger ist als eine Überschreitung ihrer Grenzen, so bin ich stets dafür eingetreten, den Anschluß der Quantenhypothese an die klassische Dynamik so eng als möglich zu gestalten, und die Schranken der letzteren erst da zu durchbrechen, wo die Tatsachen der Erfahrung keinen anderen Ausweg mehr übrig lassen. Diesen Standpunkt habe ich auch in der durch die neue Auflage veranlaßten Umarbeitung des vorliegenden Werkes festzuhalten gesucht.

Der Hauptmangel der ursprünglichen Darstellung bestand darin, daß sie mit den klassischen elektrodynamischen Gesetzen der Emission und Absorption begann, während nachträglich sich herausstellte, daß, um den Messungen gerecht zu werden, die Annahme endlicher Energieelemente eingeführt werden muß, welche mit den Grundlagen der klassischen Elektrodynamik im direkten Widerspruch steht. Zwar wird diese Inkonsequenz wesentlich gemildert durch den Umstand, daß es tatsächlich nur Mittelwerte der Energie sind, welche der klassischen Elektrodynamik entnommen werden, während für die statistische Berechnung die wirklichen Werte zur Benutzung kommen; indessen mußte die Darstellung im ganzen doch dem Leser das unbefriedigende Gefühl hinterlassen, daß nicht deutlich zu erkennen war, welche der im Anfang gemachten Annahmen endgültig beibehalten werden können, welche nicht.

Digitized by Google

Im Gegensatz dazu habe ich die neue Darstellung von vorneherein so einzurichten gesucht, daß kein einziger der eingeführten Sätze an einer späteren Stelle eingeschränkt oder gar abgeändert werden muß. Dadurch ist wenigstens der Vorteil erreicht, daß die Theorie, soweit sie hier vorgetragen ist, keinen inneren Widerspruch aufweist, wenn ich auch keineswegs behaupten will, daß sie nicht noch in vielfacher Hinsicht verbesserungsfähig erscheint, und zwar sowohl nach ihrem inneren Aufbau als auch nach ihrer äußeren Durchführung. Auch die zahlreichen, zum Teil sehr wichtigen Anwendungen zu behandeln, welche die Quantenhypothese auf anderen Gebieten der Physik bereits gefunden hat, habe ich hier nicht als meine Aufgabe betrachtet, noch weniger, mich mit allen abweichenden Ansichten auseinanderzusetzen.

Wenn somit auch die neue Auflage dieses Buches nicht den Anspruch erheben darf, die Theorie der Wärmestrahlung zu einem allseitig befriedigenden Abschluß zu bringen, so wird dieser Mangel bei ihrer Beurteilung doch nicht als entscheidend ins Gewicht fallen. Denn wer seine Stellungnahme zur Quantenhypothese etwa davon abhängig machen wollte, ob die Bedeutung des Wirkungsquantums für die elementaren physikalischen Vorgänge nach allen Richtungen klargestellt ist, oder gar an einem einfachen dynamischen Modell versinnlicht werden kann, der verkennt, wie ich meine, den Charakter und die Bedeutung der Quantenhypothese. Ein wirklich neues Prinzip läßt sich eben nicht durch ein nach alten Gesetzen funktionierendes Modell wiedergeben. Und was die endgültige Formulierung der Hypothese betrifft, so darf man nicht vergessen, daß auch für die klassische Auffassung die Physik der Atome in Wirklichkeit stets ein überaus dunkles unzugängliches Gebiet geblieben ist, in welches erst die Einführung des elementaren Wirkungsquantums einiges Licht zu bringen verspricht.

Daher folgt aus der Natur der Sache, daß es noch der

mühsamen, experimentellen und theoretischen, Arbeit von Jahren und Jahrzehnten bedürfen wird, um auf dem neuen Terrain allmählich vorwärts zu kommen. Wer gegenwärtig der Quantenhypothese seine Kraft widmet, muß sich einstweilen mit dem Bewußtsein begnügen, daß der volle Erfolg der aufgewendeten Arbeit wahrscheinlich erst einer späteren Generation zugute kommen wird.

Berlin, November 1912.

**Der Verfasser.**

Digitized by Google

# Inhalt.


Seite

**Erster Abschnitt. Grundtatsachen und Definitionen** . . . . . 1

Erstes Kapitel. Allgemeines . . . . . 1

Zweites Kapitel. Strahlung beim thermodynamischen Gleichgewicht. KIRCHHOFFsches Gesetz. Schwarze Strahlung . 23

**Zweiter Abschnitt. Folgerungen aus der Elektrodynamik und der Thermodynamik** . . . . . 49

Erstes Kapitel. MAXWELLscher Strahlungsdruck . . . . . 49

Zweites Kapitel. STEFAN-BOLTZMANNsches Strahlungsgesetz . 58

Drittes Kapitel. WIENsches Verschiebungsgesetz . . . . . 68

Viertes Kapitel. Strahlung von beliebiger spektraler Energieverteilung. Entropie und Temperatur monochromatischer Strahlung . . . . . 87

Fünftes Kapitel. Elektrodynamische Vorgänge im stationären Strahlungsfelde . . . . . 103

**Dritter Abschnitt. Entropie und Wahrscheinlichkeit** . . . . . 110

Erstes Kapitel. Grundlegende Definitionen und Sätze. Quantenhypothese . . . . . 110

Zweites Kapitel. Ideales einatomiges Gas . . . . . 125

Drittes Kapitel. Ideale lineare Oszillatoren . . . . . 132

Viertes Kapitel. Direkte Berechnung der Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht . . . . . 142

**Vierter Abschnitt. System von Oszillatoren im stationären Strahlungsfelde** . . . . . 146

Erstes Kapitel. Dynamisches Elementargesetz für die Schwingungen eines idealen Oszillators. Hypothese der Quantenemission . . . . . 146

Zweites Kapitel. Absorbierte Energie . . . . . 150

Drittes Kapitel. Emittierte Energie. Stationärer Zustand . . 155

Viertes Kapitel. Gesetz der normalen Energieverteilung. Elementarquanta der Materie und der Elektrizität . . . 161


Digitized by Google

Seite

**Fünfter Abschnitt. Irreversible Strahlungsvorgänge** . . . . . 180

Erstes Kapitel. Beliebiges Strahlungsfeld . . . . . 180

Zweites Kapitel. Ein Oszillator im Strahlungsfelde . . . . 186

Drittes Kapitel. System von Oszillatoren . . . . . 190

Viertes Kapitel. Erhaltung der Energie und Vermehrung der Entropie. Schluß . . . . . 194

Verzeichnis der Schriften des Verfassers über Wärmestrahlung und Quantenhypothese . . . . . 205

## Erster Abschnitt.

# Grundtatsachen und Definitionen.

### Erstes Kapitel. Allgemeines.

§ 1. Wärme kann sich in einem ruhenden Medium auf zwei gänzlich verschiedene Arten fortpflanzen: durch Leitung und durch Strahlung. Die Wärmeleitung ist bedingt durch die Temperatur des Mediums, in welchem sie stattfindet, speziell durch die Ungleichmäßigkeit der räumlichen Temperaturverteilung, welche gemessen wird durch die Größe des Temperaturgefälles oder Temperaturgradienten. In Gebieten, wo die Temperatur des Mediums sich nicht mit dem Orte ändert, verschwindet jede Spur von Wärmeleitung.

Die Wärmestrahlung dagegen ist an sich gänzlich unabhängig von der Temperatur des Mediums, durch welches sie hindurchgeht. So kann man durch eine Sammellinse von Eis hindurch, die sich auf der konstanten Temperatur von 0° C. befindet, Sonnenstrahlen in einen Brennpunkt konzentrieren und zur Entzündung eines leicht brennbaren Körpers benutzen. Im allgemeinen ist die Wärmestrahlung ein viel komplizierterer Vorgang als die Wärmeleitung, weil der Strahlungszustand in einem bestimmten Augenblicke an einer bestimmten Stelle des Mediums sich nicht, wie der Wärmeleitungsstrom, durch einen einzigen Vektor, d. h. durch eine einzige gerichtete Größe, charakterisieren läßt. Vielmehr sind die Wärmestrahlen, welche in einem bestimmten Augenblicke das Medium an einem bestimmten Punkte durchkreuzen, von vornherein gänzlich unabhängig voneinander, und man darf den Strahlungszustand nicht eher als vollkommen bekannt ansehen, als bis die Intensität der Strahlung nach jeder einzelnen der unendlich vielen von einem Punkte ausgehenden

Richtungen des Raumes gegeben ist. Dabei zählen zwei gerade entgegengesetzte Richtungen doppelt, weil die Strahlung nach der einen Seite ganz unabhängig ist von der nach der entgegengesetzten Seite.

**§ 2.** Ohne vorläufig auf eine speziellere Theorie der Wärmestrahlung einzugehen, werden wir stets von dem durch die mannigfaltigsten Erfahrungen bewährten Satze Gebrauch machen, daß die Wärmestrahlen, rein physikalisch betrachtet, nichts anderes sind als Lichtstrahlen von entsprechender Wellenlänge, und werden die Bezeichnung „Wärmestrahlung" ganz allgemein für alle diejenigen physikalischen Vorgänge gebrauchen, welche zur Klasse der Lichtstrahlen gehören. Jeder Lichtstrahl ist demnach zugleich auch ein Wärmestrahl. Auch werden wir gelegentlich zur Abkürzung von der „Farbe" eines Wärmestrahls sprechen, um seine Wellenlänge oder seine Schwingungsdauer zu kennzeichnen. Daher wenden wir auch alle aus der Optik bekannten Erfahrungssätze auf die Wärmestrahlung an, vor allem die der Fortpflanzung, der Spiegelung (Reflexion) und der Brechung (Refraktion). Nur die Erscheinungen der Beugung (Diffraktion), wenigstens soweit sie sich in Gebieten von größeren Dimensionen abspielen, wollen wir wegen ihres komplizierteren Charakters nicht berücksichtigen, und sind daher genötigt, von vornherein eine besondere Einschränkung hinsichtlich der von uns zu betrachtenden Räume zu machen. Es soll nämlich im folgenden überall die Voraussetzung gelten, daß die linearen Dimensionen aller betrachteten Räume und auch die Krümmungsradien aller betrachteten Oberflächen groß sind gegen die Wellenlängen der betrachteten Strahlen. Dann dürfen wir ohne merklichen Fehler von den Einflüssen der durch die Form der Grenzflächen bedingten Beugung ganz absehen und können überall die gewöhnlichen Gesetze der optischen Reflexion und Brechung zur Anwendung bringen. Hiermit führen wir also ein für allemal eine strenge Scheidung ein zwischen zwei Arten von Längen, die ganz getrennten Größenordnungen angehören: Körperdimensionen und Wellenlängen. Auch die Differentiale der Körperdimensionen: Längen-, Flächen- und Volumenelemente, nehmen wir immer noch groß an gegen die entsprechenden Potenzen der Wellenlängen. Je langwelligere Strahlen wir berücksichtigen wollen, um so größere Räume müssen wir daher

Digitized by Google

betrachten. Da wir aber in der Wahl unserer Räume im übrigen gar nicht beschränkt sind, so wird uns aus dieser Festsetzung keine weitere Schwierigkeit erwachsen.

**§ 3.** Wesentlicher noch als die Unterscheidung zwischen großen und kleinen Längen ist für die gesamte Theorie der Wärmestrahlung die Unterscheidung zwischen großen und kleinen Zeiten. Denn es liegt schon in der Definition der Intensität eines Wärmestrahles als derjenigen Energie, welche von dem Strahle in der Zeiteinheit geliefert wird, die Voraussetzung mit enthalten, daß die gewählte Zeiteinheit groß ist gegenüber der Zeitdauer einer Schwingung, wie sie der Farbe des Strahles entspricht. Sonst würde nämlich offenbar der Betrag der Strahlungsintensität im allgemeinen davon abhängig sein, bei welcher Phase der Schwingung die Messung der vom Strahl gelieferten Energie begonnen wird. Nur wenn die Zeiteinheit zufällig gerade eine ganze Anzahl Schwingungen umfassen würde, wäre die Intensität eines Strahles von konstanter Periode und konstanter Amplitude unabhängig von der anfänglichen Phase. Um dieser Unzuträglichkeit zu entgehen, sind wir genötigt ganz allgemein festzusetzen, daß die Zeiteinheit, oder besser gesagt: daß die Zeit, welche der Definition einer Strahlungsintensität zugrunde gelegt wird, mag sie auch als Differential auftreten, groß ist gegen die Schwingungszeit jeder der Farben, die in dem Strahle enthalten sind.

Diese Festsetzung führt zu einer wichtigen Folgerung für Strahlungen von veränderlicher Intensität. Wenn wir z. B. bei periodisch schwankenden Strahlungsintensitäten wie in der Akustik von „Schwebungen" der Intensität sprechen, so muß selbstverständlich die zur Definition der augenblicklichen Strahlungsintensität benötigte Zeit klein sein gegen die Periode einer Schwebung. Da sie nun aber nach dem vorigen groß sein muß gegen die Zeitdauer einer Schwingung, so folgt daraus, daß die Zeitperiode einer Schwebung immer groß ist gegen die Zeitperiode einer Schwingung. Wäre diese Bedingung nicht erfüllt, so könnte man Schwingungen und Schwebungen gar nicht streng auseinanderhalten. Ebenso müssen im allgemeinen Fall, bei beliebig veränderlicher Strahlungsintensität, die Schwingungen immer sehr schnell erfolgen gegen die Intensitätsänderungen. Es versteht sich, daß in diesen Festsetzungen eine gewisse, und



Digitized by Google

zwar eine sehr wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit der zu betrachtenden Strahlungsvorgänge gelegen ist.

Eine ganz ähnliche und ebenso wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit macht man übrigens, wie gleich hier bemerkt sein möge, in der kinetischen Gastheorie, wenn man die in einem chemisch einfachen Gase stattfindenden Bewegungen einteilt in sichtbare, grobe, molare, und in unsichtbare, feine, molekulare. Denn da die Geschwindigkeit einer einzelnen Molekel eine durchaus einheitliche Größe ist, so kann diese Einteilung nur unter der Voraussetzung durchgeführt werden, daß die Geschwindigkeitskomponenten der in hinreichend kleinen Volumina enthaltenen Molekeln gewisse, von der Größe der Volumina unabhängige Mittelwerte besitzen, was im allgemeinen keineswegs der Fall zu sein braucht. Wenn ein derartiger Mittelwert einschließlich des Wertes Null, nicht existiert, so kann man gar nicht zwischen der sichtbaren und der Wärmebewegung des Gases unterscheiden.

Wenn wir uns nun der Frage zuwenden, nach welchen Gesetzen sich die Strahlungsvorgänge in irgend einem Körpersystem, das wir stets als ruhend annehmen wollen, abspielen, so können wir das Problem von zwei verschiedenen Seiten angreifen: wir können nämlich entweder eine bestimmte Stelle im Raume ins Auge fassen und nach den verschiedenen Strahlen fragen, welche im Laufe der Zeit diese Stelle durchkreuzen, oder wir können einen bestimmten Strahl ins Auge fassen und nach seiner Geschichte fragen, d. h. nach seiner Entstehung, seiner Fortpflanzung und seiner Vernichtung. Für die folgende Darstellung wird es bequemer sein, die letztere Behandlungsart voranzustellen und zunächst der Reihe nach die drei genannten Vorgänge einzeln zu betrachten.

**§ 4. Emission.** Der Akt der Entstehung eines Wärmestrahles wird allgemein als „Emission“ bezeichnet. Nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie erfolgt die Emission stets auf Kosten von anderweitiger Energie (Körperwärme, chemische Energie, elektrische Energie) und daraus geht hervor, daß nur substanzielle Partikel Wärmestrahlen emittieren können, nicht aber geometrische Räume oder Flächen. Man spricht zwar häufig in abkürzendem Sinne davon, daß die Oberfläche eines Körpers Wärme nach außen strahlt, aber diese Ausdrucksweise

Digitized by Google

hat nicht den Sinn, daß die Oberfläche Wärmestrahlen emittiert. Die Oberfläche eines Körpers emittiert niemals im eigentlichen Sinne, sondern sie läßt die Strahlen, welche aus dem Innern des Körpers kommend die Oberfläche treffen, teils nach außen hindurch, teils reflektiert sie dieselben in das Innere zurück, und je nachdem der hindurchgehende Bruchteil größer oder kleiner ist, scheint die Oberfläche stärker oder schwächer auszustrahlen.

Betrachten wir nun das Innere einer emittierenden physikalisch homogenen Substanz und greifen dort irgend ein nicht zu kleines Volumenelement von der Größe $d\tau$ heraus. Dann wird die von allen in dem Volumenelement befindlichen Partikeln zusammengenommen in der Zeiteinheit durch Strahlung emittierte Energie proportional $d\tau$ sein. Wollten wir versuchen, näher auf die Analyse des Vorgangs der Emission einzugehen und ihn in seine elementaren Bestandteile zu zerlegen, so würden wir jedenfalls sehr komplizierte Verhältnisse antreffen. Denn es wird sich hierbei um die Betrachtung von Räumen handeln, deren Dimensionen so klein sind, daß man die Substanz nicht mehr als homogen betrachten kann, sondern auf ihre atomistische Konstitution Rücksicht nehmen muß. Deshalb ist die endliche Größe, welche man erhält, wenn man die von dem Volumenelement $d\tau$ emittierte Strahlung durch $d\tau$ dividiert, nur als ein gewisser Mittelwert anzusehen. Wir werden aber trotzdem für gewöhnlich, was für die Rechnung viel bequemer ist, den Vorgang der Emission so behandeln können, als ob alle Punkte des Volumenelementes $d\tau$ sich gleichmäßig an der Emission beteiligten, so daß jeder Punkt innerhalb $d\tau$ die Spitze eines nach allen Richtungen ausgehenden Bündels von Strahlen bildet. Ein solches elementares Punktbündel repräsentiert natürlich keine endliche Energiemenge; denn eine solche wird immer nur von den Punkten eines endlichen Volumens emittiert.

Wir wollen ferner die Substanz als isotrop annehmen. Dann wird die Strahlung von dem Volumenelement $d\tau$ nach allen Richtungen des Raumes gleichmäßig emittiert, d. h. die von einem Punkte des Elements innerhalb eines beliebigen Kegels emittierte Strahlung ist proportional der Öffnung des Kegels, wie sie gemessen wird durch die Größe der Fläche, welche der Kegel aus der mit dem Radius 1 um seine Spitze als Mittel-

Digitized by Google

punkt beschriebenen Kugelfläche ausschneidet. Das gilt für beliebig große Kegelöffnungen. Nimmt man die Öffnung des Kegels unendlich klein, von der Größe $d\Omega$, so kann man von der „in einer bestimmten Richtung" emittierten Strahlung sprechen, doch immer nur in dem Sinne, daß zur Emission einer endlichen Energiemenge eine unendliche Anzahl von Richtungen gehört, die eine endliche Kegelöffnung miteinander bilden.

**§ 5.** Die emittierte Strahlung wird eine gewisse, von vornherein ganz beliebige spektrale Energieverteilung besitzen, d. h. die verschiedenen Farben werden in ihr mit ganz verschiedener Intensität vertreten sein. Zur Bezeichnung der Farbe eines Strahles bedient man sich in der Experimentalphysik gewöhnlich der Angabe der Wellenlänge $\lambda$, weil dieselbe am direktesten gemessen wird. Für die theoretische Behandlung ist es aber meist bequemer, statt dessen die Anzahl der Schwingungen in der Zeiteinheit $\nu$ zu benutzen; denn für die Farbe eines bestimmten Licht- oder Wärmestrahls ist weniger seine Wellenlänge, welche sich beim Übergang des Strahles in ein anderes Medium ändert, als vielmehr seine Schwingungszahl charakteristisch, welche dem Strahl in allen Medien, wenigstens soweit sie ruhen, ungeändert erhalten bleibt. Wir bezeichnen also künftig eine bestimmte Farbe durch den entsprechenden Wert von $\nu$, und ein bestimmtes Farbenintervall oder Spektralintervall durch die Grenzen des Intervalls $\nu$ und $\nu'$, wobei $\nu' > \nu$ sein möge. Die auf ein bestimmtes Spektralintervall entfallende Strahlung, dividiert durch die Größe des Intervalls $\nu' - \nu$, nennen wir die mittlere Strahlung innerhalb des Spektralintervalls von $\nu$ bis $\nu'$. Nehmen wir, bei festgehaltenem $\nu$, die Differenz $\nu' - \nu$ hinreichend klein, gleich $d\nu$, so wollen wir annehmen, daß sich der Betrag der mittleren Strahlung einem bestimmten, von der Größe des Intervalls $d\nu$ unabhängigen Grenzwert nähert, den wir kurz als die „Strahlung von der Schwingungszahl $\nu$" bezeichnen. Zu einer endlichen Strahlung gehört dann offenbar immer ein endliches, wenn auch unter Umständen sehr kleines, Intervall von Schwingungszahlen.

Endlich haben wir noch auf den Polarisationszustand der emittierten Strahlung Rücksicht zu nehmen. Da wir das Medium als isotrop vorausgesetzt haben, so folgt, daß alle emittierten Strahlen unpolarisiert sind und daß daher jeder Strahl die

Digitized by Google

doppelte Intensität besitzt wie eine seiner geradlinig polarisierten Komponenten, die man z. B. erhält, wenn man den Strahl durch ein NICOLsches Prisma hindurchschickt.

**§ 6.** Alles Bisherige zusammengefaßt können wir die gesamte in der Zeit $dt$ vom Volumenelement $d\tau$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ im Schwingungsintervall von $\nu$ bis $\nu + d\nu$ emittierte Energie gleich setzen:

$$dt \cdot d\tau \cdot d\Omega \cdot d\nu \cdot 2\varepsilon_\nu. \tag{1}$$

Die endliche Größe $\varepsilon_\nu$ nennen wir den „Emissionskoeffizienten" des Mediums für die Schwingungszahl $\nu$. Er ist eine gewisse positive Funktion von $\nu$ und entspricht einem geradlinig polarisierten Strahl von bestimmter Farbe und bestimmter Richtung. Für die gesamte Emission des Volumenelements $d\tau$ erhält man hieraus durch Integration über alle Richtungen und über alle Schwingungszahlen, da $\varepsilon_\nu$ von der Richtung unabhängig ist und da das Integral über alle Kegelöffnungen $d\Omega$ den Wert $4\pi$ besitzt:

$$dt \cdot d\tau \cdot 8\pi \int_0^\infty \varepsilon_\nu d\nu. \tag{2}$$

**§ 7.** Der Emissionskoeffizient $\varepsilon$ hängt außer von der Schwingungszahl $\nu$ noch von dem Zustand der in dem Volumenelement $d\tau$ enthaltenen emittierenden Substanz ab, und zwar im allgemeinen in sehr verwickelter Weise, je nach den physikalisch-chemischen Vorgängen, welche sich in dem betreffenden Zeitelement in dem Raume abspielen. Doch gilt ganz allgemein der Erfahrungssatz, daß die Emission eines Körperelements nur abhängt von den Vorgängen innerhalb des Körperelements. (Theorie von PREVOST.) Ein Körper $A$ von 100° C. emittiert gegen einen ihm gegenüber befindlichen Körper $B$ von 0° C. genau dieselbe Wärmestrahlung, wie gegen einen gleichgroßen und gleichgelegenen Körper $B'$ von 1000° C., und wenn der Körper $A$ von dem Körper $B$ abgekühlt, von dem Körper $B'$ aber erwärmt wird, so ist dies nur eine Folge des Umstandes, daß $B$ schwächer, $B'$ aber stärker emittiert als $A$.

Wir wollen nun weiter für das Folgende überall die vereinfachende Annahme einführen, daß der physikalisch-chemische Zustand der emittierenden Substanz nur von einer einzigen Variabeln abhängt: der absoluten Temperatur $T$. Dann ergibt sich mit Notwendigkeit, daß auch der Emissionskoeffizient $\varepsilon$

Digitized by Google

außer von der Schwingungszahl $\nu$ und von der Natur des Mediums allein von der Temperatur $T$ abhängig ist. Damit sind eine Reihe von Strahlungsvorgängen, die als Fluoreszenz, als Phosphoreszenz, als elektrisches oder chemisches Leuchten bezeichnet werden, und die von E. Wiedemann unter dem Namen „Lumineszenzphänomene" zusammengefaßt worden sind, von der Betrachtung ausgeschlossen. Wir haben es hier vielmehr nur mit reiner „Temperaturstrahlung" zu tun.

Ein spezieller Fall der Temperaturstrahlung ist der, daß die chemische Natur der emittierenden Substanz unveränderlich ist. Dann erfolgt die Emission ausschließlich auf Kosten der Körperwärme. Doch kann Temperaturstrahlung nach dem Gesagten sehr wohl auch mit chemischen Änderungen verbunden sein, wenn dabei nur der chemische Zustand durch die Temperatur vollkommen bestimmt ist.

**§ 8. Fortpflanzung.** Die Fortpflanzung der emittierten Strahlung im Innern des als homogen, isotrop und ruhend angenommenen Mediums erfolgt, da wir von Beugungserscheinungen ganz absehen (§ 2), geradlinig und nach allen Richtungen mit der nämlichen Geschwindigkeit; doch erleidet dabei im allgemeinen jeder Strahl während seiner Fortpflanzung eine Schwächung dadurch, daß beständig ein gewisser Teil seiner Energie aus seiner Richtung abgelenkt und nach allen Richtungen des Raumes zerstreut wird. Dieser Vorgang der „Zerstreuung", der also weder Erzeugung noch Vernichtung, sondern nur eine geänderte Verteilung der strahlenden Energie bedeutet, findet prinzipiell genommen in allen Medien statt, die sich vom absoluten Vakuum unterscheiden, auch in chemisch vollkommen reinen Substanzen,[1] und wird durch den Umstand bedingt, daß die Substanz eines Mediums nicht im absoluten Sinne homogen ist, sondern in den kleinsten Räumen Unstetigkeiten besitzt, die durch ihre atomistische Struktur bedingt werden. Fremde eingelagerte kleine Partikel, wie Staubteilchen, befördern den Einfluß der Zerstreuung, ohne jedoch ihren Charakter im wesentlichen zu ändern. Denn auch solche, mit fremden Bestandteilen durchsetzten, sogenannten „trüben" Medien, können sehr wohl als optisch homogen

[1] Vgl. z. B. Lobry de Bruyn und L. K. Wolff, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **23**, p. 155, 1904.

Digitized by Google

betrachtet werden,[1] falls nur die Lineardimensionen der fremden Partikel, sowie die Abstände benachbarter Partikel, hinreichend klein sind gegen die Wellenlängen der betrachteten Strahlen. In optischer Beziehung besteht also zwischen chemisch reinen Substanzen und trüben Medien von der genannten Beschaffenheit kein prinzipieller Unterschied. Optisch leer in absolutem Sinne ist nur das reine Vakuum. Daher kann man auch jede chemisch homogene Substanz als ein durch eingelagerte Moleküle getrübtes Vakuum bezeichnen.

Ein typisches Beispiel für das Phänomen der Zerstreuung bietet das Verhalten des Sonnenlichts in der Atmosphäre. Wenn bei heiterem Himmel die Sonne im Zenit steht, erreicht nur etwa $^2/_3$ der direkten Sonnenstrahlung die Erdoberfläche; der Rest wird in der Atmosphäre aufgehalten, und zwar zum Teil absorbiert und in Luftwärme verwandelt, zum Teil aber zerstreut und in diffuses Himmelslicht verwandelt. Hierbei spielen wahrscheinlich nicht die in der Atmosphäre suspendierten Partikel, sondern die Luftmoleküle selber die Hauptrolle.

Auf welchen physikalischen Vorgängen der Akt der Zerstreuung beruht: ob auf Reflexion, Beugung, Resonanzwirkung an den Molekülen oder Partikeln, können wir hier ganz dahingestellt sein lassen. Wir bringen nur zum Ausdruck, daß ein jeder im Innern eines Mediums fortschreitender Strahl auf der sehr kleinen Strecke $s$ seiner Bahn durch Zerstreuung um den Bruchteil

$$\beta_\nu \cdot s \tag{3}$$

seiner Intensität geschwächt wird, und nennen die positive, von der Strahlungsintensität unabhängige Größe $\beta_\nu$ den „Zerstreuungskoeffizienten“ des Mediums. Da das Medium als isotrop angenommen ist, so ist $\beta_\nu$ auch unabhängig von der Richtung und von der Polarisation des Strahles; dagegen hängt $\beta_\nu$ außer von der physikalischen und chemischen Beschaffenheit des Mediums in beträchtlichem Maße von der Schwingungszahl ab, wie schon durch den Index $\nu$ angedeutet ist. Für gewisse Werte von $\nu$ kann $\beta_\nu$ so große Beträge annehmen, daß von einer geradlinigen

[1] Wollte man das Wort „homogen“ nur in absolutem Sinne gebrauchen, so dürfte man es auf keine einzige ponderable Substanz anwenden.

Digitized by Google

Fortpflanzung der Strahlung gar nicht mehr die Rede ist. Für andere Werte von $\nu$ kann $\beta$ wieder so klein werden, daß die Zerstreuung gänzlich vernachlässigt werden kann. Wir werden der Allgemeinheit halber $\beta$ als mittelgroß annehmen. In den wichtigsten Fällen nimmt $\beta$ mit wachsendem $\nu$ zu, und zwar ziemlich stark, d. h. die Zerstreuung ist für Strahlen von kürzerer Wellenlänge beträchtlich größer.[1] Daher auch die blaue Farbe des diffusen Himmelslichts.

Die zerstreute Strahlungsenergie pflanzt sich von der Zerstreuungsstelle ebenso wie die emittierte Strahlung von der Emissionsstelle nach allen Seiten des Raumes, vorwärts, seitwärts und rückwärts, fort, doch nicht nach allen Richtungen mit gleicher Intensität. Auch ist sie nicht unpolarisiert, sondern es zeigen sich gewisse Vorzugsrichtungen, wobei natürlich die Richtung des ursprünglichen Strahles eine Rolle spielt. Doch brauchen wir diese Fragen hier nicht weiter zu verfolgen.

**§ 9.** Während das Phänomen der Zerstreuung eine stetig wirkende Modifikation der fortschreitenden Strahlung im Innern des Mediums bedeutet, tritt eine plötzliche Änderung sowohl der Intensität als auch der Richtung eines Strahles ein, wenn er an die Grenze des Mediums gelangt und dort auf die Oberfläche eines anderen Mediums trifft, dessen Substanz wir ebenfalls als homogen und isotrop voraussetzen wollen. In diesem Falle wird im allgemeinen ein merklicher Teil des Strahles reflektiert, der andere Teil durchgelassen. Reflexion und Brechung erfolgen entweder „regulär", indem ein einziger reflektierter und ein einziger gebrochener Strahl auftritt, gemäß dem einfachen Reflexionsgesetz und dem Snelliusschen Brechungsgesetz, oder sie erfolgen „diffus", indem die Strahlung von der Oberfläche sich nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Intensität in beide Medien hinein ausbreitet. Im ersten Falle nennen wir die Oberfläche des zweiten Mediums „glatt", im zweiten Falle „rauh". Von der diffusen Reflexion, die an einer rauhen Fläche eintritt, wohl zu unterscheiden ist die Reflexion eines Strahles an der glatten Oberfläche eines trüben Mediums. In beiden Fällen gelangt ein Teil des einfallenden Strahles als diffuse Strahlung in das erste Medium zurück. Aber im ersten Falle findet die

[1] Lord Rayleigh, Phil. Mag. **47**, p. 379, 1899.

Digitized by Google

Zerstreuung an der Oberfläche statt, im zweiten dagegen ausschließlich im Innern des zweiten Mediums, in mehr oder weniger tiefen Schichten desselben.

**§ 10.** Wenn eine glatte Fläche alle auf sie fallenden Strahlen vollständig reflektiert, wie das z. B. viele Metalloberflächen mit großer Annäherung tun, so nennen wir sie „spiegelnd". Wenn aber eine rauhe Fläche alle auf sie fallenden Strahlen vollständig und nach allen Richtungen gleichmäßig reflektiert, so nennen wir sie „weiß". Der entgegengesetzte Grenzfall, daß die Oberfläche eines Mediums alle auf sie fallenden Strahlen vollständig hindurchläßt, kommt bei glatten Flächen nicht vor, falls die beiden aneinander grenzenden Medien überhaupt optisch verschieden sind. Eine rauhe Fläche, welche die Eigenschaft besitzt, alle auffallenden Strahlen durchzulassen, keinen zu reflektieren, nennen wir „schwarz".

Außer von schwarzen Flächen sprechen wir auch von schwarzen Körpern, und nennen im Anschluß an G. Kirchhoff[1] einen Körper schwarz, wenn er die Eigenschaft besitzt, alle auf seine Oberfläche fallenden Strahlen ohne jede Reflexion in sich aufzunehmen und keinen derselben wieder herauszulassen. Damit ein Körper schwarz ist, müssen mithin drei verschiedene voneinander ganz unabhängige Bedingungen erfüllt sein. Erstens muß der Körper eine schwarze Oberfläche besitzen, damit alle auffallenden Strahlen ohne Reflexion eindringen. Da die Eigenschaften einer Oberfläche im allgemeinen durch beide an sie grenzenden Substanzen beeinflußt werden, so zeigt diese Bedingung, daß die Eigenschaft eines Körpers, schwarz zu sein, nicht nur von seiner eigenen Natur abhängt, sondern auch von der Natur des angrenzenden Mediums. Ein Körper, welcher gegen Luft schwarz ist, braucht es gegen Glas nicht zu sein, und umgekehrt. Zweitens muß der schwarze Körper mindestens eine gewisse, je nach dem Grade seiner Absorptionsfähigkeit verschieden zu wählende Dicke besitzen, damit die von ihm aufgenommenen Strahlen nicht an irgend einer anderen Stelle

[1] G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **109**, p. 275, 1860. Gesammelte Abhandlungen, J. A. Barth, Leipzig 1882, p. 573. Kirchhoff setzt bei der Definition eines schwarzen Körpers auch voraus, daß die Absorption der auffallenden Strahlen innerhalb einer Schicht von „unendlich kleiner Dicke" erfolgt, was wir hier nicht tun.

Digitized by Google

der Oberfläche wieder austreten können. Je kräftiger der Körper absorbiert, um so geringer darf seine Dicke sein; Körper mit verschwindend kleiner Absorptionsfähigkeit müssen dagegen unendlich dick angenommen werden, damit sie als schwarz gelten können. Endlich drittens muß der schwarze Körper einen verschwindend kleinen Zerstreuungskoeffizienten (§ 8) besitzen. Denn sonst würden die von ihm aufgenommenen Strahlen in seinem Innern teilweise zerstreut werden und wieder durch die Oberfläche hinausgelangen.[1]

**§ 11.** Alle in den beiden vorigen Paragraphen genannten Unterscheidungen und Definitionen beziehen sich zunächst immer nur auf Strahlen einer bestimmten Farbe. Eine Fläche z. B., die für eine gewisse Strahlengattung rauh ist, kann für eine andere Strahlengattung als glatt betrachtet werden. Im allgemeinen verliert eine Fläche für Strahlen von wachsender Wellenlänge immer mehr von ihrer Rauhigkeit, wie leicht zu verstehen. Da nun glatte nichtreflektierende Flächen nicht existieren (§ 10), so zeigen alle herstellbaren nahezu schwarzen Flächen (Lampenruß, Platinmoor) für Strahlen hinreichend großer Wellenlänge merkliche Reflexion.

**§ 12. Absorption.** Die Vernichtung eines Wärmestrahles erfolgt durch den Akt der „Absorption". Nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie wird dabei die Energie der Wärmestrahlung in anderweitige Energie (Körperwärme, chemische Energie) verwandelt, und daraus folgt, daß nur substanzielle Partikel Wärmestrahlen absorbieren können, nicht aber Flächenelemente, wenn man auch manchmal der Kürze halber von absorbierenden Oberflächen spricht.

Der Vorgang der Absorption äußert sich darin, daß jeder in dem betrachteten Medium fortschreitende Wärmestrahl auf einer gewissen Strecke seiner Bahn um einen gewissen Bruchteil seiner Intensität geschwächt wird, und zwar ist für eine hinreichend kleine Strecke $s$ dieser Bruchteil proportional der Länge der Strecke; wir setzen ihn also gleich:

$$\alpha_\nu \cdot s \qquad (4)$$

[1] Vgl. hierüber namentlich A. Schuster, Astrophysical Journal, **21**, p. 1, 1905, welcher besonders darauf hingewiesen hat, daß eine unendlich dicke Gasschicht mit schwarzer Oberfläche noch keineswegs ein schwarzer Körper zu sein braucht.

Digitized by Google

und nennen $\alpha_\nu$ den „Absorptionskoeffizienten“ des Mediums für einen Strahl von der Schwingungszahl $\nu$. Von der Intensität der Strahlung setzen wir den Absorptionskoeffizienten als unabhängig voraus; dagegen wird $\alpha_\nu$ im allgemeinen, für inhomogene und anisotrope Medien, vom Orte, von der Richtung und außerdem auch von der Art der Polarisation des Strahles abhängen (so z. B. beim Thurmalin). Da wir aber hier nur homogene und isotrope Substanzen betrachten, so dürfen wir $\alpha_\nu$ für alle Stellen des Mediums und für alle Richtungen gleich groß und nur von der Schwingungszahl $\nu$, von der Temperatur $T$ und von der Natur des Mediums abhängig annehmen.

Wenn $\alpha_\nu$ nur für einen beschränkten Spektralbezirk von Null verschieden ist, so besitzt das Medium „auswählende“ (selektive) Absorption. Für diejenigen Farben, für welche $\alpha_\nu = 0$, und auch der Zerstreuungskoeffizient $\beta_\nu = 0$, ist das Medium „vollkommen durchsichtig“ oder „diatherman“. Die Eigenschaften der selektiven Absorption und der Diathermansie können sich aber für ein bestimmtes Medium mit der Temperatur stark ändern. Im allgemeinen nehmen wir $\alpha_\nu$ als von mittlerer Größe an, worin enthalten ist, daß die Absorption längs einer einzigen Wellenlänge sehr schwach ist. Denn die Strecke $s$ enthält, obwohl klein, immer noch viele Wellenlängen (§ 2).

**§ 13.** Die im vorhergehenden in bezug auf die Emission, die Fortpflanzung und die Absorption eines Wärmestrahles angestellten Überlegungen genügen, um, falls die nötigen Konstanten bekannt sind, bei gegebenen Anfangs- und Grenzbedingungen den gesamten zeitlichen Verlauf eines Strahlungsvorgangs, einschließlich der durch ihn bewirkten Temperaturänderungen, in einem oder mehreren aneinander grenzenden Medien der betrachteten Art mathematisch zu verfolgen, — eine allerdings meist sehr verwickelte Aufgabe. Wir wollen aber, ehe wir zur Behandlung spezieller Fälle übergehen, die allgemeinen Strahlungsvorgänge zunächst noch von einer anderen Seite betrachten, indem wir nämlich nicht mehr einen bestimmten Strahl, sondern eine bestimmte Stelle im Raume ins Auge fassen.

**§ 14.** Denken wir uns irgendwo im Innern eines beliebig durchstrahlten Mediums ein unendlich kleines Flächenelement $d\sigma$ herausgegriffen, so wird dieses Element in einem bestimmten

Digitized by Google

Augenblick nach den verschiedensten Richtungen von Strahlen durchkreuzt werden, und die in dem Zeitelement $dt$ durch das Element $d\sigma$ in einer bestimmten Richtung hindurchgestrahlte Energie wird proportional $dt$ und $d\sigma$ sein, und außerdem proportional dem cos des Winkels $\vartheta$, welchen die Normale von $d\sigma$ mit der Richtung der Strahlung bildet. Denn wenn $d\sigma$ hinreichend klein genommen wird, so können wir uns vorstellen, obgleich das den tatsächlichen Verhältnissen nur angenähert entsprechen wird, daß alle Punkte von $d\sigma$ in vollkommen gleicher Weise von der Strahlung betroffen werden. Dann muß die durch $d\sigma$ in einer bestimmten Richtung hindurchgestrahlte Energie proportional der Größe der Öffnung sein, welche das Element $d\sigma$ jener Strahlung darbietet, und diese Öffnung wird gemessen durch die Größe $d\sigma \cdot \cos\vartheta$. Wenn das Element $d\sigma$ gegen die Strahlung gedreht wird, so verschwindet für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ die hindurchgestrahlte Energie vollständig, wie leicht einzusehen.

Von jedem Punkt des Flächenelementes $d\sigma$ aus pflanzt sich nun im allgemeinen ein Bündel von Strahlen nach allen Richtungen des Raumes fort, und zwar nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Intensität, und alle diese Strahlenbündel sind bis auf kleine Abweichungen von höherer Ordnung identisch. Doch kommt einem einzelnen dieser Punktbündel niemals eine endliche Energie zu, da eine endliche Energie nur durch eine endliche Fläche gestrahlt wird. Dies gilt auch für den Durchgang von Strahlen durch einen sogenannten Brennpunkt. Wenn z. B. Sonnenlicht durch eine Sammellinse in deren Brennebene konzentriert wird, so vereinigen sich die Sonnenstrahlen nicht etwa alle in einem einzigen Punkt, sondern jedes Bündel paralleler Strahlen liefert einen besonderen Brennpunkt, und alle diese Brennpunkte bilden zusammen eine Fläche, welche ein zwar kleines, aber doch endlich ausgedehntes Bild der Sonne darstellt. Eine endliche Energie geht nur durch einen endlichen Teil dieser Fläche.

**§ 15.** Betrachten wir nun für den allgemeinen Fall das Strahlenbündel, welches von einem Punkte des Flächenelementes $d\sigma$ als Spitze nach allen Richtungen des Raumes, zu beiden Seiten von $d\sigma$, sich fortpflanzt. Die einer gewissen, durch den schon oben benutzten Winkel $\vartheta$ (zwischen 0 und $\pi$) und durch das

Digitized by Google

Azimut $\varphi$ (zwischen 0 und $2\pi$) bestimmten Richtung entsprechende Strahlungsintensität wird gemessen durch die Energie, welche sich innerhalb eines unendlich dünnen, durch die Werte der Winkel $\vartheta$ und $\vartheta + d\vartheta$, $\varphi$ und $\varphi + d\varphi$, begrenzten Kegels fortpflanzt. Die Öffnung dieses Kegels ist:

$$d\Omega = \sin\vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi . \tag{5}$$

Auf diese Weise erhalten wir für die Energie, welche in der Zeit $dt$ durch das Flächenelement $d\sigma$ in der Richtung des Kegels $d\Omega$ hindurchgestrahlt wird, den Ausdruck:

$$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, K = K \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\sigma\, dt. \tag{6}$$

Die endliche Größe $K$ nennen wir die „spezifische Intensität" oder auch die „Helligkeit", $d\Omega$ den „Öffnungswinkel" des von einem Punkte des Elementes $d\sigma$ in der Richtung $(\vartheta, \varphi)$ ausgehenden Strahlenbündels. $K$ ist eine positive Funktion des Ortes, der Zeit und der beiden Winkel $\vartheta$ und $\varphi$. Die spezifischen Strahlungsintensitäten nach verschiedenen Richtungen sind im allgemeinen gänzlich unabhängig voneinander. Setzt man z. B. in der Funktion $K$ für $\vartheta$ den Wert $\pi - \vartheta$, und für $\varphi$ den Wert $\pi + \varphi$, so erhält man die spezifische Strahlungsintensität in der gerade entgegengesetzten Richtung, eine im allgemeinen von der vorigen ganz verschiedene Größe.

Die Gesamtstrahlung durch das Flächenelement $d\sigma$ nach einer Seite, etwa derjenigen, für welche der Winkel $\vartheta$ ein spitzer ist, ergibt sich durch Integration über $\varphi$ von 0 bis $2\pi$, und über $\vartheta$ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\vartheta\, K \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\sigma\, dt.$$

Ist die Strahlung nach allen Richtungen gleichmäßig, also $K$ konstant, so folgt hieraus für die Gesamtstrahlung durch $d\sigma$ nach einer Seite:

$$\pi K d\sigma\, dt. \tag{7}$$

**§ 16.** Wenn man von der Strahlung in einer bestimmten Richtung $(\vartheta, \varphi)$ spricht, so ist dabei doch immer zu bedenken, daß eine endliche Energiestrahlung stets nur innerhalb eines

Kegels von endlicher Öffnung stattfindet. Es gibt keine endliche Licht- und Wärmestrahlung, die sich in einer einzigen ganz bestimmten Richtung fortpflanzt, oder, was dasselbe ist: es gibt in der Natur kein absolut paralleles Licht, keine absolut ebenen Lichtwellen. Aus einem sogenannten parallelen Strahlenbündel ist eine endliche Strahlungsenergie nur dann zu gewinnen, wenn die Strahlen oder die Wellennormalen des Bündels innerhalb eines endlichen, wenn auch unter Umständen sehr schmalen Kegels divergieren.

**§ 17.** Die spezifische Intensität $K$ der Energiestrahlung nach jeder Richtung zerfällt weiter in die Intensitäten der einzelnen, den verschiedenen Gebieten des Spektrums angehörigen Strahlen, die sich unabhängig voneinander fortpflanzen. Hierfür ist maßgebend die Strahlungsintensität innerhalb eines Intervalls von Schwingungszahlen, etwa von $\nu$ bis $\nu'$. Ist das Intervall $\nu' - \nu$ hinreichend klein, gleich $d\nu$, so ist die Strahlungsintensität innerhalb des Intervalls proportional $d\nu$; die Strahlung heißt dann homogen oder monochromatisch.

Endlich ist bei einem Strahl von bestimmter Richtung, Intensität und Farbe noch die Art der Polarisation charakteristisch. Zerlegt man einen in bestimmter Richtung fortschreitenden Strahl von bestimmter Schwingungszahl $\nu$ und beliebigem Polarisationszustand in zwei geradlinig polarisierte Komponenten, deren Schwingungsebenen senkrecht aufeinander stehen, im übrigen aber beliebig sind, so ist die Summe der Intensitäten der beiden Komponenten stets gleich der Intensität des ganzen Strahles, unabhängig von der Orientierung des Ebenenpaares, und zwar kann die Größe der beiden Komponenten stets dargestellt werden durch zwei Ausdrücke von der Form:

$$(8)\qquad \begin{cases} & \mathfrak{K}_\nu \cos^2\psi + \mathfrak{K}_\nu' \sin^2\psi \\ \text{und} & \mathfrak{K}_\nu \sin^2\psi + \mathfrak{K}_\nu' \cos^2\psi, \end{cases}$$

wobei $\psi$ das Azimut der Schwingungsebene (Ebene des elektrischen Vektors) einer Komponente bedeutet und die Größen $\mathfrak{K}$ von $\psi$ unabhängig sind. Die Summe dieser beiden Ausdrücke, welche wir die „Komponenten der spezifischen Strahlungsintensität von der Schwingungszahl $\nu$“ nennen, ergibt in der Tat die Intensität des ganzen Strahls $\mathfrak{K}_\nu + \mathfrak{K}_\nu'$, unabhängig von $\psi$. $\mathfrak{K}$

Digitized by Google

und $\mathfrak{K}_\nu'$ repräsentieren zugleich den größten und den kleinsten Wert der Intensität, den eine Komponente überhaupt annehmen kann $\left(\text{für } \psi = 0 \text{ und } \psi = \frac{\pi}{2}\right)$. Daher nennen wir diese Werte die „Hauptwerte der Intensität" oder die „Hauptintensitäten", und die entsprechenden Schwingungsebenen die „Hauptschwingungsebenen" des Strahles. Beide sind natürlich im allgemeinen mit der Zeit veränderlich. Somit können wir allgemein setzen:

$$K = \int_0^\infty d\nu (\mathfrak{K}_\nu + \mathfrak{K}_\nu'), \tag{9}$$

wobei die positiven Größen $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu'$, die beiden Hauptwerte der spezifischen Strahlungsintensität (Helligkeit) von der Schwingungszahl $\nu$, außer von $\nu$ noch vom Ort, von der Zeit und von den Winkeln $\vartheta$ und $\varphi$ abhängen. Durch Substitution in (6) erhält man hieraus für die Energie, welche in der Zeit $dt$ durch das Flächenelement $d\sigma$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ hindurchgestrahlt wird, den Ausdruck:

$$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega \int_0^\infty d\nu (\mathfrak{K}_\nu + \mathfrak{K}_\nu') \tag{10}$$

und für monochromatische geradlinig polarisierte Strahlung von der Helligkeit $\mathfrak{K}_\nu$:

$$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, \mathfrak{K}_\nu\, d\nu = dt\, d\sigma \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, \mathfrak{K}_\nu\, d\nu. \tag{11}$$

Für unpolarisierte Strahlen ist $\mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_\nu'$; folglich:

$$K = 2 \int_0^\infty d\nu\, \mathfrak{K}_\nu \tag{12}$$

und die Energie eines monochromatischen Strahles von der Schwingungszahl $\nu$ wird:

$$2\, dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, \mathfrak{K}_\nu\, d\nu = 2\, dt\, d\sigma \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, \mathfrak{K}_\nu\, d\nu. \tag{13}$$

Ist außerdem die Strahlung nach allen Richtungen gleichmäßig, so ergibt sich für die Gesamtstrahlung durch $d\sigma$ nach einer Seite aus (7) und (12):

$$2\pi\, d\sigma\, dt \int_0^\infty \mathfrak{K}_\nu\, d\nu. \tag{14}$$

**§ 18.** Da $\mathfrak{K}_\nu$ in der Natur nicht unendlich groß werden kann, so ist ein endlicher Wert von $K$ nur dann möglich, wenn $\mathfrak{K}_\nu$ mindestens in einem endlichen Intervall von Schwingungszahlen $\nu$ von Null verschieden ist. Daher gibt es in der Natur keine in absolutem Sinne homogene oder monochromatische Licht- oder Wärmestrahlung. Eine endliche Strahlung umfaßt immer auch ein endliches, wenn auch unter Umständen sehr schmales Spektralgebiet. Hierin liegt ein prinzipieller Unterschied gegenüber den entsprechenden Erscheinungen in der Akustik, wo eine endliche Schallintensität auf eine ganz bestimmte Schwingungszahl treffen kann. Auf diesen Unterschied gründet sich u. a., wie wir später sehen werden, der Umstand, daß der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie nur für Licht- und Wärmestrahlen, nicht aber für Schallwellen Bedeutung hat.

**§ 19.** Wie man aus der Gleichung (9) ersieht, ist die Größe $\mathfrak{K}_\nu$, die Strahlungsintensität der Schwingungszahl $\nu$, von anderer Dimension als die Größe $K$, die Strahlungsintensität des ganzen Spektrums. Ferner ist zu beachten, daß, wenn man die spektrale Zerlegung nicht nach Schwingungszahlen $\nu$, sondern nach Wellenlängen $\lambda$ vornimmt, die Strahlungsintensität $E_\lambda$ der der Schwingungszahl $\nu$ entsprechenden Wellenlänge $\lambda$ nicht einfach dadurch erhalten wird, daß man in dem Ausdruck von $\mathfrak{K}_\nu$ $\nu$ durch den entsprechenden Wert von $\lambda$ ersetzt, also:

$$\nu = \frac{q}{\lambda}, \tag{15}$$

wenn $q$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bedeutet. Denn es ist nicht $E_\lambda$ gleich $\mathfrak{K}_\nu$, sondern es ist $E_\lambda\, d\lambda = \mathfrak{K}_\nu\, d\nu$, wenn sich $d\lambda$ und $d\nu$ auf dasselbe Spektralintervall beziehen. Nun ist, wenn $d\lambda$ und $d\nu$ beide positiv genommen werden:

$$d\nu = \frac{q \cdot d\lambda}{\lambda^2},$$

folglich durch Substitution:

$$E_\lambda = \frac{q\,\mathfrak{K}_\nu}{\lambda^5}. \tag{16}$$

Hieraus geht u. a. hervor, daß in einem bestimmten Spektrum die Maxima von $E_\lambda$ und von $\mathfrak{K}_\nu$ an verschiedenen Stellen des Spektrums liegen!

**§ 20.** Wenn die Hauptintensitäten $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu'$ aller monochromatischen Strahlen nach allen Richtungen in allen Punkten

Digitized by Google

des Mediums gegeben sind, so ist damit der Strahlungszustand in allen Einzelheiten bestimmt, und es lassen sich sämtliche darauf bezügliche Fragen beantworten. Wir wollen dies noch an einigen speziellen Anwendungen zeigen. Fragen wir zunächst nach der Energiemenge, welche durch irgend ein Flächenelement $d\sigma$ einem beliebigen anderen Flächenelement $d\sigma'$ zugestrahlt wird. Die Entfernung $r$ der beiden Flächenelemente sei groß gegen die Lineardimensionen jedes der Elemente, aber doch so klein, daß auf der Strecke $r$ keine merkliche Absorption oder Zerstreuung der Strahlung stattfindet. Für diathermane Medien ist natürlich die letzte Bedingung gegenstandslos.

Nun gehen durch irgend einen bestimmten Punkt von $d\sigma$ Strahlen nach allen Punkten von $d\sigma'$. Diese Strahlen bilden einen Kegel, dessen Spitze in $d\sigma$ liegt und dessen Öffnung gegeben ist durch:

$$d\Omega = \frac{d\sigma' \cos(\nu', r)}{r^2},$$

wobei $\nu'$ die Normale von $d\sigma'$ bedeutet und der Winkel $(\nu', r)$ spitz zu nehmen ist. Dieser Wert von $d\Omega$ ist bis auf kleine Größen höherer Ordnung unabhängig von der speziellen Lage der Spitze des Kegels auf $d\sigma$.

Bezeichnen wir weiter mit $\nu$ die entsprechend gerichtete Normale von $d\sigma$, so ergibt sich aus der Gleichung (6), da hier $\vartheta = (\nu, r)$ zu setzen ist, die gesuchte Strahlungsenergie:

$$K \cdot \frac{d\sigma \cdot d\sigma' \cdot \cos(\nu, r) \cdot \cos(\nu', r)}{r^2} \cdot dt \qquad (17)$$

und für monochromatische geradlinig polarisierte Strahlung von der Schwingungszahl $\nu$ nach Gleichung (11):

$$\mathfrak{K}_\nu d\nu \cdot \frac{d\sigma\, d\sigma' \cos(\nu, r) \cos(\nu', r)}{r^2} \cdot dt. \qquad (18)$$

Das Größenverhältnis der Flächenelemente $d\sigma$ und $d\sigma'$ zueinander ist dabei ganz beliebig, sie können von gleicher oder auch von verschiedener Größenordnung genommen werden, wenn nur $r$ groß ist gegen die Lineardimensionen jedes der beiden Elemente. Nimmt man $d\sigma$ unendlich klein gegen $d\sigma'$, so divergieren die Strahlen von $d\sigma$ gegen $d\sigma'$; nimmt man aber $d\sigma$ unendlich groß gegen $d\sigma'$, so konvergieren sie von $d\sigma$ gegen $d\sigma'$.

**§ 21.** Da jeder Punkt von $d\sigma$ die Spitze eines nach $d\sigma'$ gehenden Strahlenkegels bildet, so besteht das ganze hier be-



Digitized by Google

trachtete, durch die Flächen $d\sigma$ und $d\sigma'$ bestimmte Strahlenbündel aus zweifach unendlich vielen Punktbündeln oder aus vierfach unendlich vielen Strahlen, welche alle in gleicher Weise für die Energiestrahlung in Betracht kommen. Ebensogut kann man sich das Strahlenbündel auch zusammengesetzt denken aus den Kegeln, welche von allen Punkten des Elementes $d\sigma$ ausgehend in je einem Punkte von $d\sigma'$ als Spitze konvergieren. Schneiden wir nun das ganze Strahlenbündel durch irgend eine Ebene in beliebiger Entfernung von den Elementen $d\sigma$ und $d\sigma'$, sei es zwischen ihnen oder außerhalb, so werden die Querschnitte der einzelnen Punktbündel im allgemeinen nicht dieselben sein, auch nicht annähernd, sondern sie werden sich teilweise überdecken, teilweise aber auseinanderfallen, so daß man von einem bestimmten Querschnitt des ganzen Strahlenbündels im Sinne einer gleichförmigen Bestrahlung desselben gar nicht reden kann. Nur wenn die Schnittebene mit $d\sigma$ oder mit $d\sigma'$ zusammenfällt, hat das Strahlenbündel einen bestimmten Querschnitt. Diese beiden Flächen spielen also in ihm eine ausgezeichnete Rolle; wir wollen sie die beiden „Brennflächen" des Bündels nennen.

In dem schon oben erwähnten speziellen Falle, daß eine der beiden Brennflächen unendlich klein ist gegen die andere, nimmt das ganze Strahlenbündel den Charakter eines Punktbündels an, insofern seine Gestalt nahezu die eines Kegels wird, der seine Spitze in der gegen die andere unendlich kleinen Brennfläche hat, und man kann dann auch in bestimmtem Sinne von einem Querschnitt des Bündels an irgend einer Stelle im Raume sprechen. Ein solches, einem Kegel ähnlich sehendes Strahlenbündel nennen wir ein „Elementarbündel", und die unendlich kleine Brennfläche die erste Brennfläche des Elementarbündels. Die Strahlung erfolgt entweder konvergierend, auf die erste Brennfläche zu, oder divergierend, von der ersten Brennfläche fort. Alle in einem Medium fortschreitenden Strahlenbündel lassen sich auffassen als zusammengesetzt aus solchen Elementarbündeln, und wir können daher unseren künftigen Betrachtungen stets lauter Elementarbündel zugrunde legen, was wegen ihrer einfacheren Beschaffenheit viel bequemer ist.

Die Begrenzung eines Elementarbündels bei gegebener erster Brennfläche $d\sigma$ kann, außer durch die zweite Brennfläche $d\sigma'$,

Digitized by Google

auch durch die Größe des Öffnungswinkels $d\Omega$ festgelegt werden, unter welchem $d\sigma'$ von $d\sigma$ aus gesehen wird; während dagegen bei einem beliebigen Bündel, d. h. wenn die beiden Brennflächen von gleicher Größenordnung sind, die zweite Brennfläche nicht allgemein durch den Öffnungswinkel $d\Omega$ ersetzt werden kann, ohne daß das Bündel seinen Charakter wesentlich ändert. Denn wenn statt $d\sigma'$ die Größe und Richtung von $d\Omega$ (konstant für alle Punkte von $d\sigma$) gegeben ist, so bilden die von $d\sigma$ ausgehenden Strahlen nicht mehr das vorige Bündel, sondern vielmehr ein Elementarbündel, dessen erste Brennfläche $d\sigma$ ist und dessen zweite Brennfläche im Unendlichen liegt.

**§ 22.** Da die Energiestrahlung sich in dem Medium mit endlicher Geschwindigkeit $q$ fortpflanzt, so befindet sich in einem endlichen Raumteile desselben ein endlicher Betrag von Energie; wir sprechen daher von der „räumlichen Strahlungsdichte" als dem Verhältnis der gesamten in einem Volumenelement enthaltenen Strahlungsenergie zu der Größe des Volumenelements. Berechnen wir nun die räumliche Strahlungsdichte $u$ an irgend einer Stelle des Mediums. Wenn wir an der betreffenden Stelle ein unendlich kleines Volumen $v$ von beliebiger Form betrachten, so haben wir alle Strahlen zu berücksichtigen, welche das Volumenelement $v$ durchkreuzen. Zu diesem Zwecke legen wir um irgend einen Punkt $O$ des Volumenelements als Mittelpunkt eine Kugelfläche vom Radius $r$, der groß ist gegen die Lineardimensionen von $v$, aber doch so klein, daß auf der Strecke $r$ keine merkliche Schwächung der Strahlung durch Absorption oder Zerstreuung stattfindet (Fig. 1). Jeder Strahl, der das Volumen $v$ trifft, kommt von einem Punkte der Kugelfläche her. Wenn wir also zunächst die Strahlen ins Auge fassen, welche von den Punkten eines bestimmten unendlich kleinen Elements $d\sigma$ der Kugelfläche ausgehend das Volumen $v$ treffen, so erhalten wir daraus durch Summation über alle Elemente der Kugelfläche sämtliche in Betracht kommenden Strahlen, und jeden nur einmal.

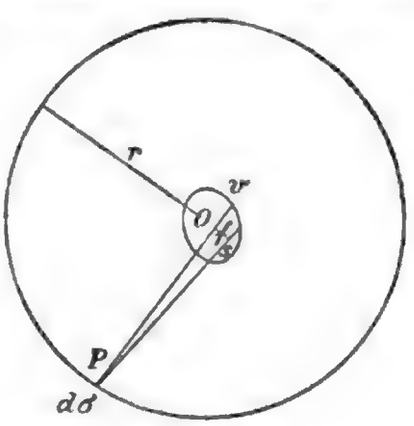


Fig. 1.

Digitized by Google

Berechnen wir daher zunächst den Beitrag, welchen das Flächenelement $d\sigma$ durch seine gegen das Volumen $v$ gerichtete Strahlung zu der in $v$ enthaltenen Strahlungsenergie liefert. Wir nehmen die Lineardimensionen von $d\sigma$ unendlich klein gegen die von $v$ und betrachten den Strahlenkegel, der von einem in $d\sigma$ gelegenen Punkt $P$ ausgehend das Volumen $v$ trifft. Dieser Kegel zerfällt in unendlich viele unendlich dünne Elementarkegel, alle mit $P$ als Spitze, deren jeder ein bestimmtes Stück von der Länge $s$ aus dem Volumen $v$ ausschneidet. Die Öffnung eines solchen Elementarkegels beträgt $\frac{f}{r^2}$, wenn $f$ den senkrechten Querschnitt des Kegels in der Entfernung $r$ von der Spitze bezeichnet. Nun braucht die Strahlung, um die Strecke $s$ zurückzulegen, die Zeit:

$$\tau = \frac{s}{q}.$$

Während dieser Zeit $\tau$ gelangt nach der Gleichung (6), da $d\Omega$ hier gleich $\frac{f}{r^2}$ und $\vartheta$ gleich Null zu setzen ist, die Energiemenge:

$$\tau\, d\sigma \frac{f}{r^2} K = \frac{fs}{r^2 q} \cdot K\, d\sigma \tag{19}$$

innerhalb des betrachteten Elementarkegels in das Volumen $v$ hinein und verteilt sich hier auf den von dem Elementarkegel ausgeschnittenen Raum, dessen Volumen $fs$ beträgt. Summiert man über alle von dem Flächenelement $d\sigma$ ausgehenden Elementarkegel, welche $v$ treffen, so erhält man

$$\frac{K\, d\sigma}{r^2 q} \cdot \sum fs = \frac{K\, d\sigma}{r^2 q} \cdot v$$

für die ganze in dem Volumen $v$ befindliche strahlende Energie, soweit sie von der Strahlung durch das Flächenelement $d\sigma$ herrührt. Um die gesamte in $v$ enthaltene Strahlungsenergie zu erhalten, hat man schließlich noch über alle Elemente $d\sigma$ der Kugelfläche zu integrieren. Dies liefert, wenn man den Öffnungswinkel $\frac{d\sigma}{r^2}$ des Kegels, dessen Spitze in $O$ liegt, und der das Element $d\sigma$ aus der Kugelfläche ausschneidet, mit $d\Omega$ bezeichnet:

$$\frac{v}{q} \cdot \int K\, d\Omega$$

Digitized by Google

und als gesuchte räumliche Strahlungsdichte, durch Division mit $v$:

$$u = \frac{1}{q} \cdot \int K d\,\Omega . \tag{20}$$

Da $r$ hier ganz fortgefallen ist, so kann man unter $K$ einfach die Strahlungsintensität in dem Punkte $O$ selber verstehen. Bei der Integration ist zu beachten, daß $K$ im allgemeinen von der Richtung $(\vartheta, \varphi)$ abhängt.

Für gleichmäßige Strahlung nach allen Richtungen ist $K$ konstant, und man erhält:

$$u = \frac{4\pi K}{q} . \tag{21}$$

**§ 23.** Wie von der räumlichen Dichte der Gesamtstrahlung $u$, so spricht man auch von der räumlichen Dichte der Strahlung einer bestimmten Schwingungszahl $u_\nu$, indem man die spektrale Zerlegung vornimmt:

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu . \tag{22}$$

Dann ergibt sich durch Kombination der Gleichungen (20) und (9):

$$u_\nu = \frac{1}{q} \int (\mathfrak{K}_\nu + \mathfrak{K}_\nu') d\,\Omega \tag{23}$$

und hieraus für unpolarisierte und nach allen Richtungen gleichmäßige Strahlung:

$$u_\nu = \frac{8\pi \mathfrak{K}_\nu}{q} . \tag{24}$$

## Zweites Kapitel. Strahlung beim thermodynamischen Gleichgewicht. Kirchhoffsches Gesetz. Schwarze Strahlung.

**§ 24.** Wir wollen jetzt die im vorigen Kapitel aufgestellten Sätze auf den speziellen Fall des thermodynamischen Gleichgewichts anwenden und stellen daher an die Spitze der folgenden Überlegungen die aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik fließende Folgerung: Ein System ruhender Körper von beliebiger Natur, Form und Lage, welches von einer festen, für Wärme undurchlässigen Hülle umschlossen ist, geht, bei beliebig gewähltem Anfangszustand, im Laufe der Zeit in einen

Dauerzustand über, bei welchem die Temperatur in allen Körpern des Systems die nämliche ist. Dies ist der thermodynamische Gleichgewichtszustand, in welchem die Entropie des Systems unter allen Werten, die sie vermöge der durch die Anfangsbedingungen gegebenen Gesamtenergie anzunehmen vermag, einen Maximalwert besitzt, von welchem aus daher keine weitere Vermehrung der Entropie mehr möglich ist.

Es kann in gewissen Fällen vorkommen, daß unter den gegebenen Bedingungen die Entropie nicht ein einziges, sondern mehrere verschiedene Maxima annehmen kann, von denen dann eins das absolute ist, während die übrigen nur relative Bedeutung haben.[1] In diesen Fällen stellt jeder Zustand, der einem Maximalwerte der Entropie entspricht, einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand des Systems dar. Aber nur derjenige unter ihnen, der dem absolut größten Wert der Entropie entspricht, bezeichnet das absolut stabile Gleichgewicht. Die übrigen sind alle in gewissem Sinne labil, insofern eine geeignete, wenn auch minimale Störung des Gleichgewichts eine dauernde Veränderung des Systems in Richtung nach dem absolut stabilen Gleichgewicht hin veranlassen kann. Ein Beispiel hierfür bietet ein in ein festes Gefäß eingeschlossener Dampf im Zustand der Übersättigung, oder irgend eine explosible Substanz. Auch bei den Strahlungsvorgängen werden wir Beispiele solcher labilen Gleichgewichte antreffen (§ 52).

**§ 25.** Wir setzen nun wieder, wie im vorigen Kapitel, homogene isotrope Medien voraus, deren Zustand nur von der Temperatur abhängt, und fragen nach den Gesetzen, denen die Strahlungsvorgänge in ihnen gehorchen müssen, wenn sie mit der im vorigen Paragraph angeführten Folgerung aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik im Einklang sein sollen. Das Mittel zur Beantwortung dieser Frage gibt uns die Untersuchung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes eines oder mehrerer solcher Medien, unter Benutzung der im vorigen Kapitel aufgestellten Begriffe und Sätze.

Wir beginnen mit dem einfachsten Fall: einem einzigen Medium, welches nach allen Richtungen des Raumes sehr weit

[1] Vgl. z. B. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig, Veit & Comp., 1911, § 165 und § 189 ff.

Digitized by Google

ausgedehnt ist, und, wie alle hier betrachteten Systeme, von einer festen, für Wärme undurchlässigen Hülle umschlossen wird. Das Medium besitze, wie wir vorläufig annehmen wollen, einen endlichen Absorptionskoeffizienten, einen endlichen Emissionskoeffizienten und einen endlichen Zerstreuungskoeffizienten.

Betrachten wir nun zunächst solche Stellen des Mediums, welche von der Oberfläche sehr weit entfernt liegen. Hier wird der Einfluß der Oberfläche jedenfalls verschwindend klein sein und wir werden wegen der Homogenität und Isotropie des Mediums schließen müssen, daß im thermodynamischen Gleichgewichtszustand die Wärmestrahlung überall und nach allen Richtungen von gleicher Beschaffenheit ist, oder daß $\mathfrak{K}_\nu$, die spezifische Strahlungsintensität eines geradlinig polarisierten Strahles von der Schwingungszahl $\nu$ (§ 17), unabhängig ist vom Azimut der Polarisation, von der Richtung des Strahles und vom Orte. Daher entspricht auch jedem von einem Flächenelement $d\sigma$ ausgehenden, innerhalb eines Elementarkegels $d\Omega$ divergierenden Strahlenbündel ein genau gleiches und entgegengesetzt gerichtetes innerhalb des nämlichen Elementarkegels gegen das Flächenelement hin konvergierendes Bündel.

Nun erfordert die Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichts, daß die Temperatur überall gleich und unveränderlich ist, daß also in jedem Volumenelement des Mediums während einer beliebigen Zeit ebensoviel strahlende Wärme absorbiert wie emittiert wird. Denn da wegen der Gleichmäßigkeit der Temperatur keinerlei Wärmeleitung stattfindet, wird die Körperwärme lediglich durch die Wärmestrahlung beeinflußt. Das Phänomen der Zerstreuung spielt bei dieser Bedingung keine Rolle; denn die Zerstreuung betrifft nur eine Richtungsänderung der gestrahlten Energie, nicht aber Erzeugung oder Vernichtung derselben. Wir berechnen daher die in der Zeit $dt$ von einem Volumenelement $v$ emittierte und absorbierte Energie.

Die emittierte Energie beträgt nach Gleichung (2):

$$dt \cdot v \cdot 8\pi \int_0^\infty \varepsilon_\nu \, d\nu,$$

wobei der Emissionskoeffizient $\varepsilon_\nu$ des Mediums außer von seiner chemischen Natur nur von der Schwingungszahl $\nu$ und von der Temperatur abhängt.

**§ 26.** Zur Berechnung der absorbierten Energie bedienen wir uns der nämlichen Betrachtung, wie die, welche durch die Fig. 1 (§ 22) illustriert wurde, und behalten auch die dortigen Bezeichnungen bei. Die von dem Volumenelement $v$ in der Zeit $dt$ absorbierte Energiestrahlung ergibt sich, wenn wir die Intensitäten aller das Element $v$ durchkreuzenden Strahlen betrachten und von jedem dieser Strahlen den in $v$ absorbierten Bruchteil berücksichtigen. Nun besitzt der von $d\sigma$ ausgehende, aus dem Volumen $v$ den Teil $fs$ ausschneidende Elementarstrahlenkegel nach (19) die Intensität (Energiestrahlung in der Zeiteinheit)

$$d\sigma \cdot \frac{f}{r^2} \cdot K$$

oder in spektraler Zerlegung nach (12):

$$2\,d\sigma \cdot \frac{f}{r^2} \cdot \int_0^\infty \mathfrak{K}_\nu\, d\nu .$$

Die Intensität eines monochromatischen Strahles ist daher:

$$2\,d\sigma \cdot \frac{f}{r^2} \cdot \mathfrak{K}_\nu\, d\nu .$$

Der Betrag der auf der Strecke $s$ in der Zeit $dt$ absorbierten Energie dieses Strahles ist daher nach (4):

$$dt \cdot \alpha_\nu s \cdot 2\,d\sigma \frac{f}{r^2} \mathfrak{K}_\nu\, d\nu ,$$

und die ganze aus dem Elementarstrahlenkegel absorbierte Energie beträgt, durch Integration über alle Schwingungszahlen:

$$dt \cdot 2\,d\sigma \frac{fs}{r^2} \int_0^\infty \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu\, d\nu .$$

Summiert man diesen Ausdruck erstens über die verschiedenen Querschnitte $f$ der von $d\sigma$ ausgehenden, das Volumen $v$ treffenden Elementarstrahlenkegel, wobei zu beachten, daß $\sum fs = v$, und zweitens über alle Elemente $d\sigma$ der Kugelfläche vom Radius $r$, wobei $\int \frac{d\sigma}{r^2} = 4\pi$, so erhält man als Ausdruck für die gesamte in der Zeit $dt$ vom Volumenelement $v$ absorbierte strahlende Energie:

(25) $$dt \cdot v \cdot 8\pi \int_0^\infty \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu\, d\nu$$

Digitized by Google

und durch Gleichsetzen mit der emittierten Energie:

$$\int_0^\infty \varepsilon_\nu \, d\nu = \int_0^\infty \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu \, d\nu .$$

Diese Beziehung läßt sich noch spektral zerlegen. Denn die Gleichheit der emittierten und der absorbierten Energie beim thermodynamischen Gleichgewicht gilt nicht nur für die Gesamtstrahlung des ganzen Spektrums, sondern auch, wie sich leicht einsehen läßt, für jede monochromatische Strahlung. Da nämlich die Größen $\varepsilon_\nu$, $\alpha_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu$ unabhängig vom Orte sind, so würde, wenn für eine einzelne Farbe die absorbierte Energie der emittierten nicht gleich wäre, überall im ganzen Medium eine fortwährende Zunahme oder Abnahme der Energiestrahlung der betreffenden Farbe, auf Kosten anderer Farben, stattfinden, was der Bedingung widerspricht, daß $\mathfrak{K}_\nu$ für jede einzelne Schwingungszahl sich mit der Zeit nicht ändert. Es gilt also auch für jede Schwingungszahl die Beziehung:

$$\varepsilon_\nu = \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu \tag{26}$$

oder:

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}, \tag{27}$$

d. h. im Innern eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Mediums ist die spezifische Strahlungsintensität einer bestimmten Schwingungszahl gleich dem Quotienten aus dem Emissionskoeffizienten und dem Absorptionskoeffizienten des Mediums für diese Schwingungszahl.

**§ 27.** Da $\varepsilon_\nu$ und $\alpha_\nu$ außer von der Natur des Mediums nur von der Temperatur und der Schwingungszahl $\nu$ abhängen, so ist mithin auch die Strahlungsintensität einer bestimmten Farbe beim thermodynamischen Gleichgewicht durch die Natur des Mediums und durch die Temperatur vollständig bestimmt. Eine Ausnahme bildet jedoch der Fall, daß $\alpha_\nu = 0$, d. h. daß das Medium die betreffende Farbe gar nicht absorbiert. Da $\mathfrak{K}_\nu$ nicht unendlich groß werden kann, so folgt zunächst, daß dann auch $\varepsilon_\nu = 0$, d. h. ein Medium emittert keine Farbe, welche es nicht absorbiert. Ferner aber erkennt man, daß, wenn sowohl $\varepsilon$ als auch $\alpha$ verschwinden, die Gleichung (26) durch jeden Wert von $\mathfrak{K}$ befriedigt wird. In einem für eine bestimmte

Digitized by Google

Farbe diathermanen Medium kann bei jeder beliebigen Strahlungsintensität der betreffenden Farbe thermodynamisches Gleichgewicht bestehen.

Hier haben wir schon ein Beispiel für die oben (§ 24) besprochenen Fälle, in denen bei gegebener Gesamtenergie eines von einer festen adiabatischen Hülle umschlossenen Systems mehrere Gleichgewichtszustände möglich sind, entsprechend mehreren relativen Maxima der Entropie. Denn da die Strahlungsintensität der betreffenden Farbe im thermodynamischen Gleichgewicht ganz unabhängig ist von der Temperatur des für sie diathermanen Mediums, so läßt sich die gegebene Gesamtenergie ganz beliebig auf die Strahlung jener Farbe und auf die Körperwärme verteilen, ohne daß das thermodynamische Gleichgewicht unmöglich wird. Unter allen diesen Verteilungen gibt es aber eine ganz bestimmte, dem absoluten Maximum der Entropie entsprechende, welche das absolut stabile Gleichgewicht bezeichnet und welche, im Gegensatz zu den übrigen, in gewissem Sinne labilen Zuständen, die Eigenschaft besitzt, durch keinerlei minimale Störung eine merkliche Änderung zu erleiden. In der Tat werden wir unten (§ 48) sehen, daß unter den unendlich vielen Werten, deren der Quotient $\frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}$ fähig ist, wenn Zähler und Nenner beide verschwinden, ein ausgezeichneter, in bestimmter Weise von der Natur des Mediums, der Schwingungszahl $\nu$ und der Temperatur abhängiger Wert existiert, den man als die stabile Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ in dem für die Schwingungszahl $\nu$ diathermanen Medium bei der betreffenden Temperatur zu bezeichnen hat.

Was hier von einem für eine bestimmte Strahlenart diathermanen Medium gesagt ist, das gilt ebenso vom absoluten Vakuum, als einem für sämtliche Strahlenarten diathermanen Medium, nur daß man hier nicht mehr von der Körperwärme und von der Temperatur des Mediums sprechen kann.

Fürs erste wollen wir aber von dem speziellen Falle der Diathermansie wieder ganz absehen und voraussetzen, daß alle betrachteten Medien einen endlichen Absorptionskoeffizienten besitzen.

**§ 28.** Widmen wir nun auch noch dem Vorgang der Zerstreuung beim thermodynamischen Gleichgewicht eine kurze

Digitized by Google

Betrachtung. Jeder Strahl, der das Volumenelement $v$ trifft, erleidet dortselbst eine gewisse Schwächung seiner Intensität außer durch Absorption auch noch dadurch, daß ein gewisser Bruchteil seiner Energie nach anderen Richtungen abgelenkt wird. Der Betrag der gesamten in der Zeit $dt$ vom Volumenelement $v$ von allen Richtungen des Raumes durch Zerstreuung aufgefangenen und abgelenkten Energiestrahlung berechnet sich auf Grund des Ausdruckes (3) genau in derselben Weise wie der der absorbierten Energiestrahlung in § 26, und wir erhalten daher für ihn, wie in (25):

$$dt \cdot v \cdot 8\pi \int_0^\infty \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu \, d\nu. \tag{28}$$

Die Frage nach dem Verbleib dieser Energie läßt sich ebenfalls leicht beantworten. Denn wegen der Isotropie des Mediums muß die vom Volumenelement $v$ ausgehende Strahlung der dortselbst zerstreuten Energie (28), ebenso wie die Einstrahlung, nach allen Richtungen gleichmäßig erfolgen. Dies ergibt für denjenigen Teil der vom Element $v$ durch Zerstreuung aufgefangenen Energie, welcher durch den Öffnungswinkel $d\Omega$ wieder ausgestrahlt wird, durch Multiplikation mit $\frac{d\Omega}{4\pi}$:

$$2\, dt\, v\, d\Omega \int_0^\infty \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu \, d\nu$$

und für monochromatische geradlinig polarisierte Strahlung:

$$dt\, v\, d\Omega \cdot \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu \, d\nu. \tag{29}$$

Dabei ist allerdings wohl zu beachten, daß diese Gleichmäßigkeit der Ausstrahlung nach allen Richtungen nur für alle das Element $v$ treffenden Strahlen zusammengenommen gilt; denn ein einzelner Strahl wird, auch in einem isotropen Medium, nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Intensität und Polarisation zerstreut (vgl. § 8 am Schluß).

Auf diese Weise ergibt sich, daß beim thermodynamischen Strahlungsgleichgewicht im Innern des Mediums der Vorgang der Zerstreuung im ganzen überhaupt keinen Effekt hervorbringt. Die von allen Seiten auf ein Volumenelement auffallende und dort wieder nach allen Seiten zerstreute Strahlung verhält sich genau ebenso, als ob sie ohne jede Modifikation durch das Volumenelement direkt hindurchgegangen wäre. Was

Digitized by Google

ein Strahl durch Zerstreuung an Energie verliert, das gewinnt er wieder durch Zerstreuung anderer Strahlen.

**§ 29.** Wir wollen nun die Strahlungsvorgänge im Innern eines sehr weit ausgedehnten, im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen homogenen isotropen Mediums noch von einem anderen Standpunkt aus betrachten, indem wir nicht mehr ein bestimmtes Volumenelement, sondern ein bestimmtes Strahlenbündel, und zwar ein Elementarbündel (§ 21) ins Auge fassen. Dasselbe sei charakterisiert durch die unendlich kleine Brennfläche $d\sigma$ beim Punkte $O$ (Fig. 2), senkrecht zur Achse des Bündels, und durch den Öffnungswinkel $d\Omega$, und die Strahlung erfolge gegen die Brennfläche hin in der Richtung des Pfeiles. Wir betrachten ausschließlich nur solche Strahlen, welche diesem Bündel angehören.

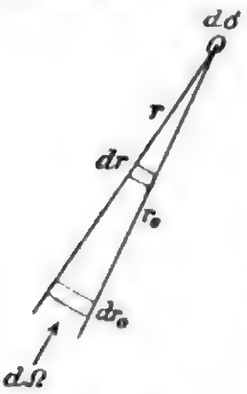


Fig. 2.

Die in der Zeiteinheit durch $d\sigma$ hindurchtretende Energie monochromatischer geradlinig polarisierter Strahlung des betrachteten Bündels ist nach (11), da hier $dt = 1$, und $\vartheta = 0$ zu setzen ist:

$$d\sigma \cdot d\Omega \cdot \mathfrak{K}_\nu \, d\nu . \tag{30}$$

Dieser nämliche Wert gilt auch für die Energie, welche durch irgend einen anderen Querschnitt des Bündels hindurch der Brennfläche $d\sigma$ zugestrahlt wird. Denn erstens ist $\mathfrak{K}_\nu \, d\nu$ überall gleich groß (§ 25), und zweitens besitzt auch das Produkt aus irgend einem senkrechten Querschnitt des Bündels und dem Öffnungswinkel, unter dem die Brennfläche $d\sigma$ von diesem Querschnitte aus gesehen wird, den konstanten Wert $d\sigma \cdot d\Omega$, da die Größe des Querschnittes sich mit der Entfernung von der Spitze $O$ des Bündels in demselben Maße vergrößert, wie die jenes Öffnungswinkels sich verkleinert. Die Strahlung innerhalb des Bündels erfolgt also genau ebenso, als ob das Medium vollkommen diatherman wäre.

Andererseits modifiziert sich aber die Strahlung auf ihrer Bahn fortwährend durch die Einflüsse der Emission, der Absorption und der Zerstreuung. Wir wollen uns von dem Betrage dieser Wirkungen im einzelnen Rechenschaft geben.

**§ 30.** Ein Raumelement des Strahlenbündels, welches begrenzt ist durch zwei Querschnitte in den Entfernungen $r_0$

Digitized by Google

(beliebig groß) und $r_0 + dr_0$ von der Spitze $O$, und welches daher das Volumen $dr_0 \cdot r_0^2 d\Omega$ besitzt, emittiert gegen die bei $O$ gelegene Brennfläche $d\sigma$ in der Zeiteinheit eine Energiemenge $E$ monochromatischer geradlinig polarisierter Strahlung, welche man aus der Gleichung (1) erhält, wenn man in jener Gleichung setzt:

$$dt = 1, \qquad d\tau = dr_0 \cdot r_0^2 d\Omega, \qquad d\Omega = \frac{d\sigma}{r_0^2}$$

und den Zahlenfaktor 2 unterdrückt; also die Energie:

$$E = dr_0 \cdot d\Omega \cdot d\sigma \cdot \varepsilon_\nu d\nu. \tag{31}$$

Aber von dieser Energie $E$ kommt nur ein Teilbetrag $E_0$ in $O$ an, da auf jeder unendlich kleinen Wegstrecke $s$, welche sie bis $O$ zurückzulegen hat, durch Absorption und Zerstreuung der Bruchteil $(\alpha_\nu + \beta_\nu)s$ verloren geht. Ist nämlich $E_r$ derjenige Teil der Energie $E$, welcher in dem um die Strecke $r(< r_0)$ von $O$ entfernten Querschnitt ankommt, so haben wir, für $s = dr$:

$$E_{r+dr} - E_r = E_r \cdot (\alpha_\nu + \beta_\nu) dr$$

oder:

$$\frac{dE_r}{dr} = E_r(\alpha_\nu + \beta_\nu).$$

Integriert:

$$E_r = E e^{(\alpha_\nu + \beta_\nu)(r - r_0)},$$

da für $r = r_0$ $E_r = E$ durch die Gleichung (31) gegeben ist.

Hieraus folgt für $r = 0$ die in $O$ ankommende, von dem Raumelement bei $r_0$ emittierte Energie:

$$E_0 = E e^{-(\alpha_\nu + \beta_\nu) r_0} = dr_0 \cdot d\Omega \cdot d\sigma \, \varepsilon_\nu e^{-(\alpha_\nu + \beta_\nu) r_0} d\nu. \tag{32}$$

Alle Raumelemente des Strahlenbündels zusammen liefern also durch ihre Emission die in $d\sigma$ ankommende Energie:

$$d\Omega \cdot d\sigma \cdot d\nu \, \varepsilon_\nu \cdot \int_0^\infty dr_0 \cdot e^{-(\alpha_\nu + \beta_\nu) r_0} = d\Omega \cdot d\sigma \cdot \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu + \beta_\nu} d\nu. \tag{33}$$

**§ 31.** Wäre gar keine Zerstreuung der Strahlung wirksam, so müßte die gesamte in $d\sigma$ ankommende Energie sich zusammensetzen aus den von den einzelnen Raumelementen des Strahlenbündels emittierten Energiebeträgen, unter Berücksichtigung der Verluste, die unterwegs durch Absorption eintreten, und in der Tat sind für $\beta_\nu = 0$ die Ausdrücke (33) und (30) identisch, wie ein Vergleich mit (27) zeigt. Im allgemeinen ist aber (30) größer

Digitized by Google

als (33), weil die in $d\sigma$ ankommende Energie auch noch Strahlen enthält, welche gar nicht innerhalb des Strahlenbündels, sondern irgendwo anders emittiert, und später durch Zerstreuung in das betrachtete Strahlenbündel hineingeraten sind. In der Tat: die Raumelemente des Strahlenbündels zerstreuen nicht nur die innerhalb des Bündels fortschreitende Strahlung nach außen, sondern sie sammeln auch Strahlen, die von außen kommen, in das Bündel hinein, und zwar ergibt sich die von dem Raumelement bei $r_0$ auf diese Weise gesammelte Strahlung $E'$, wenn man in dem Ausdruck (29) setzt:

$$dt = 1, \qquad v = dr_0 \cdot d\Omega r_0^2, \qquad d\Omega = \frac{d\sigma}{r_0^2},$$
$$E' = dr_0\, d\Omega\, d\sigma\, \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu\, dv.$$

Diese Energie kommt zu der von dem Raumelement emittierten oben in (31) berechneten Energie $E$ hinzu, so daß man für die gesamte in dem Raumelement bei $r_0$ in das Strahlenbündel neu eintretende Energie erhält:

$$E + E' = dr_0\, d\Omega\, d\sigma\, (\varepsilon_\nu + \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu)\, dv.$$

Von dieser Energie kommt, analog (32), in $O$ der Betrag an:

$$dr_0\, d\Omega\, d\sigma\, (\varepsilon_\nu + \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu)\, dv \cdot e^{-r_0(\alpha_\nu + \beta_\nu)}$$

und alle Raumelemente des Strahlenbündels zusammen liefern durch Emission und Sammlung zerstreuter Strahlung unter Berücksichtigung der unterwegs durch Absorption und Zerstreuung eintretenden Verluste, die in $d\sigma$ ankommende Energie:

$$d\Omega\, d\sigma\, (\varepsilon_\nu + \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu)\, dv \cdot \int_0^\infty dr_0 \cdot e^{-r_0(\alpha_\nu + \beta_\nu)} = d\Omega\, d\sigma \cdot \frac{\varepsilon_\nu + \beta_\nu \mathfrak{K}_\nu}{\alpha_\nu + \beta_\nu}\, dv,$$

welche nun in der Tat genau gleich dem Ausdruck (30) ist, wie man durch Vergleichung mit (26) erkennt.

**§ 32.** Die im vorhergehenden abgeleiteten Sätze über den Strahlungszustand beim thermodynamischen Gleichgewicht eines homogenen isotropen Mediums gelten zunächst nur für solche Stellen des Mediums, welche von der Oberfläche sehr weit entfernt liegen, weil nur für diese die Strahlung von vornherein als unabhängig vom Orte und von der Richtung angenommen werden darf. Indessen zeigt eine einfache Überlegung, daß

Digitized by Google

der in (27) berechnete, nur von der Temperatur und von der Natur des Mediums abhängige Wert von $\mathfrak{K}_\nu$ auch bis unmittelbar an die Oberfläche des Mediums den Betrag der Strahlungsintensität der betreffenden Schwingungszahl nach jeder beliebigen Richtung angibt. Denn beim thermodynamischen Gleichgewicht muß jeder Strahl genau die nämliche Intensität besitzen wie der gerade entgegengesetzte Strahl, weil sonst durch die Strahlung ein einseitiger Transport von Energie bedingt werden würde. Fassen wir also einen von der Oberfläche des Mediums herkommenden, in das Innere hinein gerichteten Strahl ins Auge, so muß derselbe die nämliche Intensität besitzen wie der gerade entgegengesetzte, aus dem Innern kommende Strahl, und daraus folgt ohne weiteres, daß der gesamte Strahlungszustand des Mediums an der Oberfläche der nämliche ist wie im Innern.

**§ 33.** Während also die von einem Element der Oberfläche ausgehende, nach dem Innern des Mediums gerichtete Strahlung in jeder Beziehung gleich ist der von irgend einem gleichgroßen und gleichgerichteten im Innern gelegenen Flächenelement ausgehenden Strahlung, so hat sie doch eine andere Vorgeschichte als diese, sie rührt nämlich, da die Oberfläche des Mediums als für Wärme undurchlässig vorausgesetzt ist, lediglich her von der Reflexion der aus dem Innern kommenden Strahlung an der Oberfläche. Im einzelnen kann dies in sehr verschiedener Weise geschehen, je nachdem die Oberfläche als glatt, also in diesem Falle als spiegelnd, oder als rauh, etwa als weiß (§ 10) vorausgesetzt ist. Im ersteren Falle entspricht jedem auf die Oberfläche auftreffenden Strahlenbündel ein ganz bestimmtes symmetrisch dazu gelegenes von der nämlichen Intensität, im zweiten Falle aber zersplittert sich jedes einzelne auftreffende Strahlenbündel in unendlich viele reflektierte Strahlenbündel von verschiedener Richtung, Intensität und Polarisation, doch immer so, daß die von allen Seiten mit gleicher Intensität $\mathfrak{K}_\nu$ auf ein Oberflächenelement auftreffenden Bündel in ihrer Gesamtheit wieder eine gleichmäßige von der Oberfläche in das Innere des Mediums gerichtete Strahlung von der nämlichen Helligkeit $\mathfrak{K}_\nu$ liefern.

**§ 34.** Nun bietet es keine Schwierigkeit mehr, die im § 25 gemachte Voraussetzung aufzuheben, daß das betrachtete

Medium nach allen Richtungen des Raumes sehr weit ausgedehnt ist. Denn wenn in unserem Medium der thermodynamische Gleichgewichtszustand allenthalben eingetreten ist, so wird nach den Ergebnissen des letzten Paragraphen das Gleichgewicht in keiner Weise gestört, wenn man in dem Medium beliebig viele feste für Wärme undurchlässige, glatte oder rauhe, Flächen angebracht denkt. Hierdurch wird das ganze System in eine beliebig große Anzahl vollkommen abgeschlossener Einzelsysteme zerlegt, deren jedes so klein gewählt werden kann, als es die allgemeinen in § 2 ausgesprochenen Beschränkungen überhaupt gestatten. Daraus geht hervor, daß der in (27) gegebene Wert der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ auch für das thermodynamische Gleichgewicht einer in einem beliebig kleinen und beliebig geformten Raume eingeschlossenen Substanz Gültigkeit besitzt.

**§ 35.** Von dem aus einer einzigen homogenen isotropen Substanz bestehenden System gehen wir jetzt über zu einem aus zwei verschiedenen aneinander grenzenden homogenen isotropen Substanzen bestehenden System, das wiederum von einer festen für Wärme undurchlässigen Hülle begrenzt ist, und betrachten den Strahlungszustand beim thermodynamischen Gleichgewicht, zunächst wieder unter der Voraussetzung, daß beide Medien räumlich sehr weit ausgedehnt sind. Da das Gleichgewicht in Nichts gestört wird, wenn man die Trennungsfläche der beiden Substanzen sich einen Augenblick durch eine für Wärmestrahlung ganz undurchlässige Fläche ersetzt denkt, so gelten für eine jede der beiden Substanzen einzeln alle Sätze der letzten Paragraphen. Die spezifische Strahlungsintensität der Schwingungszahl $\nu$, nach einer beliebigen Ebene polarisiert, im Innern der ersten Substanz (der oberen in Fig. 3) sei $\mathfrak{K}_\nu$, die im Innern der zweiten Substanz $\mathfrak{K}_\nu'$, wie wir überhaupt die auf die zweite Substanz bezüglichen Größen durch einen hinzugefügten Strich markieren wollen. Beide Größen $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu'$, hängen gemäß Gleichung (27) außer von der Temperatur und der Schwingungszahl $\nu$ nur von der Natur der beiden Substanzen ab, und zwar gelten diese Werte der Strahlungsintensität bis unmittelbar an die Grenzfläche der Substanzen, sind also ganz unabhängig von der Beschaffenheit dieser Fläche.

Digitized by Google

**§ 36.** Wir nehmen nun zunächst die Grenzfläche der beiden Medien als glatt (§ 9) an. Dann spaltet sich jeder aus dem ersten Medium kommende auf die Grenzfläche treffende Strahl in zwei Strahlen: den reflektierten und den durchgelassenen. Die Richtungen dieser beiden Strahlen variieren nach Maßgabe des Einfallswinkels und der Farbe des einfallenden Strahles, die Intensitäten außerdem nach Maßgabe seiner Polarisation. Bezeichnen wir mit $\varrho$ (Reflexionskoeffizient) den Betrag der reflektierten, und infolgedessen mit $1 - \varrho$ den Betrag der durchgelassenen Strahlungsenergie im Verhältnis zur auffallenden Energie, so ist $\varrho$ vom Einfallswinkel, von der Schwingungszahl und von der Polarisation des auffallenden Strahles abhängig. Entsprechendes gilt von $\varrho'$, dem Reflexionskoeffizienten für einen aus dem zweiten Medium kommenden auf die Grenzfläche treffenden Strahl.

Nun ist die Energie der monochromatischen geradlinig polarisierten Strahlung von der Schwingungszahl $\nu$ von einem

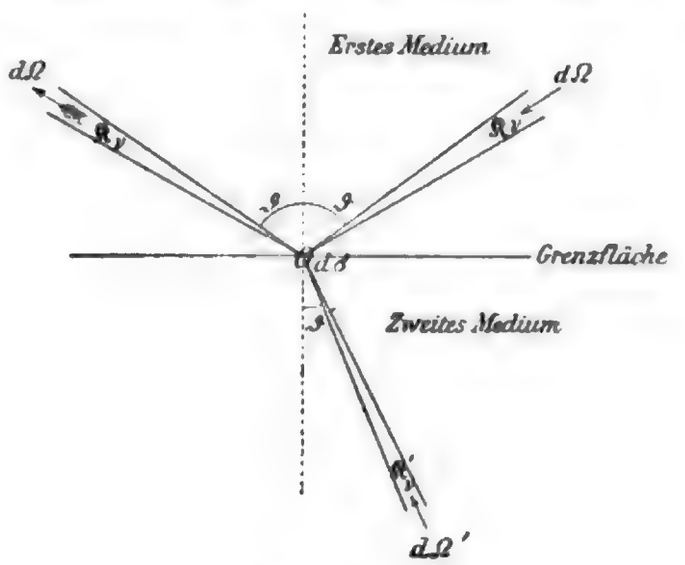



Fig. 3.

Element $d\sigma$ der Grenzfläche aus innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ in der Richtung nach dem ersten Medium (s. den gefiederten Pfeil oben links in Fig. 3) für die Zeit $dt$ nach (11):

$$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, \Re_\nu\, d\nu, \tag{34}$$

wobei:

$$d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \tag{35}$$

Diese Energie wird geliefert durch die beiden Strahlen, welche



Digitized by Google

aus dem ersten bez. zweiten Medium kommend von dem Flächenelement $d\sigma$ in entsprechender Richtung reflektiert bez. durchgelassen werden (s. die ungefiederten Pfeile. Von dem Flächenelement $d\sigma$ ist nur ein Punkt $O$ gezeichnet.) Der erstere Strahl verläuft, gemäß dem Reflexionsgesetz, innerhalb des symmetrisch gelegenen Elementarkegels $d\Omega$, der zweite innerhalb des Elementarkegels:

$$d\Omega' = \sin\vartheta'\, d\vartheta'\, d\varphi', \tag{36}$$

wobei nach dem Brechungsgesetz:

$$\varphi' = \varphi \quad \text{und} \quad \frac{\sin\vartheta}{\sin\vartheta'} = \frac{q}{q'}. \tag{37}$$

Nehmen wir nun an, die Strahlung (34) sei entweder in der Einfallsebene oder senkrecht zur Einfallsebene polarisiert, so gilt das Entsprechende für die beiden Strahlungen, aus deren Energien sie sich zusammensetzt, und zwar liefert die aus dem ersten Medium kommende, von $d\sigma$ reflektierte Strahlung den Beitrag:

$$\varrho \cdot dt \cdot d\sigma \cos\vartheta \cdot d\Omega\, \mathfrak{K}_\nu\, d\nu \tag{38}$$

und die aus dem zweiten Medium kommende, von $d\sigma$ durchgelassene Strahlung den Beitrag:

$$(1-\varrho') \cdot dt \cdot d\sigma \cos\vartheta' \cdot d\Omega'\, \mathfrak{K}_\nu'\, d\nu. \tag{39}$$

Die Größen $dt$, $d\sigma$, $\nu$ und $d\nu$ sind hier ohne Strich hingeschrieben, weil sie in beiden Medien die nämlichen Werte besitzen.

Addiert man die Ausdrücke (38) und (39) und setzt die Summe gleich dem Ausdruck (34), so ergibt sich:

$$\varrho \cos\vartheta \cdot d\Omega\, \mathfrak{K}_\nu + (1-\varrho') \cdot \cos\vartheta'\, d\Omega'\, \mathfrak{K}_\nu' = \cos\vartheta \cdot d\Omega\, \mathfrak{K}_\nu.$$

Nun ist nach (37)

$$\frac{\cos\vartheta\, d\vartheta}{q} = \frac{\cos\vartheta'\, d\vartheta'}{q'}$$

und weiter durch Berücksichtigung von (35) und (36):

$$d\Omega' \cos\vartheta' = \frac{d\Omega \cos\vartheta \cdot q'^2}{q^2}.$$

Folglich ergibt sich:

$$\varrho\, \mathfrak{K}_\nu + (1-\varrho')\frac{q'^2}{q^2}\, \mathfrak{K}_\nu' = \mathfrak{K}_\nu$$

oder:

$$\frac{\mathfrak{K}_\nu}{\mathfrak{K}_\nu'} \cdot \frac{q^2}{q'^2} = \frac{1-\varrho'}{1-\varrho}.$$

Digitized by Google

**§ 37.** In der letzten Gleichung ist die Größe auf der linken Seite unabhängig vom Einfallswinkel $\vartheta$ und von der Art der Polarisation; folglich muß es auch die Größe auf der rechten Seite sein. Kennt man also den Wert dieser Größe für einen einzigen Einfallswinkel und eine bestimmte Art der Polarisation, so besitzt dieser Wert für alle Einfallswinkel und alle Polarisationen Gültigkeit. Nun ist in dem speziellen Falle, daß die Strahlen rechtwinklig zur Einfallsebene polarisiert sind und unter dem Polarisationswinkel auf die Grenzfläche auffallen, $\varrho = 0$ und $\varrho' = 0$. Dann wird der Ausdruck rechts gleich 1; also ist er allgemein gleich 1, und wir haben stets:

$$\varrho = \varrho' \tag{40}$$

und:

$$q^2 \mathfrak{K}_\nu = q'^2 \mathfrak{K}_\nu'. \tag{41}$$

**§ 38.** Die erste dieser beiden Beziehungen, welche besagt, daß der Reflexionskoeffizient der Grenzfläche nach beiden Seiten hin der nämliche ist, bildet den speziellen Ausdruck eines allgemeinen zuerst von Helmholtz[1] ausgesprochenen Reziprozitätssatzes, wonach der Intensitätsverlust, welchen ein Strahl von bestimmter Farbe und Polarisation auf seinem Wege durch irgend welche Medien infolge von Reflexion, Brechung, Absorption, Zerstreuung erleidet, genau gleich ist dem Intensitätsverlust, welchen ein Strahl von entsprechender Intensität, Farbe und Polarisation auf dem gerade entgegengesetzten Wege erleidet. Daraus folgt unmittelbar, daß die auf die Grenzfläche zweier Medien auffallende Strahlung stets nach beiden Seiten hin gleich gut hindurchgelassen bez. reflektiert wird, für jede Farbe, Richtung und Polarisation.

**§ 39.** Die zweite Beziehung (41) bringt die in den beiden Substanzen bestehenden Strahlungsintensitäten miteinander in Zusammenhang, sie besagt nämlich, daß beim thermodynamischen Gleichgewicht die spezifischen Strahlungsintensitäten einer bestimmten Schwingungszahl in beiden Medien

[1] H. v. Helmholtz, Handbuch der Physiologischen Optik. 1. Lieferung. Leipzig, Leop. Voss, 1856, p. 169. Vgl. auch Helmholtz' Vorlesungen über die Theorie der Wärme, herausgegeben von F. Richarz, Leipzig, J. A. Barth, 1903, p. 161. Die dort für besondere Fälle gemachten Einschränkungen des Reziprozitätssatzes sind hier gegenstandslos, da es sich hier nur um Temperaturstrahlung (§ 7) handelt.

Digitized by Google

sich umgekehrt verhalten wie die Quadrate der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten oder direkt wie die Quadrate der Brechungsexponenten.[1]

Substituiert man für $\mathfrak{K}_\nu$ seinen Wert aus (27), so kann man auch sagen: Die Größe:

$$q^2 \mathfrak{K}_\nu = q^2 \frac{e_\nu}{a_\nu} \tag{42}$$

hängt nicht ab von der Natur der Substanz, ist also eine universelle Funktion der Temperatur $T$ und der Schwingungszahl $\nu$.

Der hohe Wert dieses Satzes beruht offenbar darauf, daß er eine Eigenschaft der Strahlung angibt, die für alle Körper in der Natur gleichmäßig gilt, und die daher nur an einem einzigen ganz beliebig ausgewählten Körper bekannt zu sein braucht, um sogleich vollständig allgemein ausgesprochen werden zu können. Die hierdurch gebotene Möglichkeit werden wir später benutzen, um jene universelle Funktion wirklich zu berechnen, in § 165.

**§ 40.** Nun fassen wir den weiteren Fall ins Auge, daß die Grenzfläche der beiden Medien rauh ist. Dieser Fall ist insofern viel allgemeiner als der vorher betrachtete, als hier die Energie eines von einem Element der Grenzfläche in das Innere des ersten Mediums hinein gerichteten Strahlenbündels nicht mehr von zwei bestimmten, sondern von vielen Strahlenbündeln, die aus beiden Medien kommend die Grenzfläche treffen, geliefert wird. Es können hier im einzelnen sehr komplizierte Verhältnisse eintreten, je nach der Beschaffenheit der Grenzfläche, die überdies von Element zu Element beliebig variieren kann. Immer bleiben dabei natürlich nach § 35 die Werte der spezifischen Strahlungsintensitäten $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu'$ in beiden Medien nach allen Richtungen die nämlichen wie im Fall einer glatten Grenzfläche. Die Erfüllung dieser für das thermodynamische Gleichgewicht notwendigen Bedingung wird begreiflich durch den Helmholtzschen Reziprozitätssatz, wonach bei der stationären Strahlung jedem Strahl, der auf die Grenzfläche trifft und von dieser diffus nach beiden Seiten derselben zerstreut

[1] G. Kirchhoff, Gesammelte Abhandlungen, Leipzig, J. A. Barth, 1882, p. 594. R. Clausius, Pogg. Ann. **121**, p. 1, 1864.

Digitized by Google

wird, an demselben Orte ein gleich intensiver gerade entgegengesetzt gerichteter entspricht, der durch den umgekehrten Vorgang an derselben Stelle der Grenzfläche: die Sammlung diffus auftreffender Strahlung in eine bestimmte Richtung, zustande kommt, ebenso wie dies im Innern jedes der beiden Medien der Fall ist.

**§ 41.** Die erhaltenen Sätze wollen wir noch etwas weiter verallgemeinern. Zunächst kann, ebenso wie im § 34, die von uns gemachte Voraussetzung, daß die beiden Medien räumlich weit ausgedehnt sind, ohne weiteres aufgehoben werden, da man beliebig viele Trennungsflächen einführen kann, ohne daß das thermodynamische Gleichgewicht gestört wird. Dadurch sind wir dann auch in den Stand gesetzt, sogleich zu dem Falle beliebig vieler, beliebig großer und beliebig geformter Substanzen übergehen zu können. Denn wenn ein System von beliebig vielen sich gegenseitig berührenden Substanzen sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, so wird das Gleichgewicht in keiner Weise gestört, wenn man eine oder mehrere der Berührungsflächen zum Teil oder ganz als für Wärme undurchlässig voraussetzt. Hierdurch können wir immer den Fall beliebig vieler Substanzen zurückführen auf den zweier in eine für Wärme undurchlässige Hülle eingeschlossener Substanzen, und daher den Satz ganz allgemein aussprechen, daß beim thermodynamischen Gleichgewicht eines beliebigen Systems die spezifische Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ in jeder einzelnen Substanz durch die universelle Funktion (42) bestimmt wird.

**§ 42.** Wir betrachten nun ein in eine für Wärme undurchlässige Hülle eingeschlossenes System von $n$ nebeneinander gelagerten emittierenden und absorbierenden Körpern beliebiger Größe und Form im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes, und fassen wieder, wie in § 36, ein monochromatisches geradlinig polarisiertes Strahlenbündel ins Auge, welches von einem Element $d\sigma$ der Grenzfläche zweier Medien innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ in der Richtung nach dem ersten Medium fortschreitet (Fig. 3, s. den gefiederten Pfeil). Dann ist die von dem Bündel gelieferte Energie für die Zeiteinheit, wie in (34):

$$d\sigma \cos\vartheta \cdot d\Omega \mathfrak{K}_\nu d\nu = I. \tag{43}$$

Diese Strahlungsenergie $I$ setzt sich zusammen aus einem

Teil, der mittels regulärer oder diffuser Reflexion an der Grenzfläche aus dem ersten Medium kommt, und aus einem anderen Teil, der durch die Grenzfläche hindurch aus dem zweiten Medium kommt. Wir wollen aber jetzt bei dieser Art Einteilung nicht stehen bleiben, sondern wollen die Einteilung darnach einrichten, in welchem der $n$ Medien die einzelnen Teile der Strahlung $I$ emittiert worden sind. Dieser Gesichtspunkt ist ein von dem vorigen wesentlich verschiedener. Denn die Strahlen, welche z. B. aus dem zweiten Medium durch die Grenzfläche hindurch in das betrachtete Bündel hineingelangen, brauchen keineswegs alle im zweiten Medium emittiert worden zu sein, sondern können unter Umständen einen langen, sehr komplizierten Weg durch verschiedene Medien zurückgelegt haben, in dessen Verlauf sie den Einflüssen der Brechung, Reflexion, Zerstreuung und teilweisen Absorption beliebig oft unterworfen waren. Ebenso brauchen die Strahlen des Bündels $I$, welche aus dem ersten Medium kommend an $d\sigma$ reflektiert worden sind, durchaus nicht alle im ersten Medium emittiert worden zu sein. Es kann auch vorkommen, daß ein Strahl, der in einem Medium emittiert ist, auf seinem Wege durch andere Medien hindurch wieder in das ursprüngliche Medium zurückgelangt und dort entweder absorbiert wird oder zum zweiten Male aus dem Medium austritt.

Wir wollen nun, unter Berücksichtigung aller dieser Möglichkeiten, den Teil von $I$, der von Volumenelementen des ersten Mediums emittiert worden ist, ganz gleichgültig, welche Wege seine einzelnen Bestandteile eingeschlagen haben, mit $I_1$, den, der von Volumenelementen des zweiten Mediums emittiert worden ist, mit $I_2$ bezeichnen usw. Dann muß sein:

$$I = I_1 + I_2 + I_3 + \ldots + I_n, \tag{44}$$

denn in irgend einem Körperelement muß jeder Bestandteil von $I$ emittiert worden sein.

**§ 43.** Um nun näheres über die Herkunft und die Bahnen der einzelnen Strahlen zu erfahren, aus denen sich die Strahlungen $I_1, I_2, \ldots I_n$ zusammensetzen, ist es am zweckmäßigsten, den umgekehrten Weg zu gehen und nach dem künftigen Schicksal desjenigen Strahlenbündels zu fragen, welches dem Bündel $I$ gerade entgegengesetzt gerichtet ist, also vom ersten Medium

Digitized by Google

kommend innerhalb des Kegels $d\Omega$ auf das Oberflächenelement $d\sigma$ des zweiten Mediums trifft. Denn da jeder optische Weg auch in umgekehrter Richtung gangbar ist, so erhält man durch diese Betrachtung sämtliche Bahnen, auf denen Strahlen in das Bündel $I$ hineingelangen können, so kompliziert sie auch im übrigen sein mögen. Ist $J$ die Intensität dieses umgekehrten, auf die Grenzfläche zu gerichteten, ebenso polarisierten Bündels, so ist nach § 40:

$$J = I. \tag{45}$$

Die Strahlen des Bündels $J$ werden an der Grenzfläche $d\sigma$ teils reflektiert, teils durchgelassen, regulär oder diffus, hierauf in beiden Medien teils absorbiert, teils zerstreut, teils wiederum reflektiert oder in andere Medien durchgelassen usw., je nach der Konfiguration des Systems. Schließlich aber wird das ganze Bündel $J$, nachdem es sich in viele einzelne Strahlen verzweigt hat, in den $n$ Medien vollständig absorbiert werden. Bezeichnen wir denjenigen Teil von $J$, welcher schließlich im ersten Medium absorbiert wird, mit $J_1$, denjenigen, welcher schließlich im zweiten Medium absorbiert wird, mit $J_2$ usw., so ist mithin:

$$J = J_1 + J_2 + J_3 + \ldots + J_n.$$

Nun sind die Volumenelemente der $n$ Medien, in denen die Absorption der Strahlen des Bündels $J$ stattfindet, genau dieselben, wie die, in welchen die Emission der Strahlen stattfindet, aus denen sich das oben zuerst betrachtete Bündel $I$ zusammensetzt. Denn nach dem Helmholtzschen Reziprozitätssatz kann keine merkliche Strahlung aus dem Bündel $J$ in ein Volumenelement dringen, aus welchem keine merkliche Strahlung in das Bündel $I$ hineingelangt, und umgekehrt.

Bedenkt man ferner, daß die Absorption eines jeden Volumenelements nach (42) proportional ist seiner Emission, und daß nach dem Helmholtzschen Reziprozitätssatz die Schwächung, welche die Energie eines Strahles auf irgend einem Wege erleidet, immer gleich ist derjenigen Schwächung, welche die Energie des Strahles auf dem umgekehrten Wege erleidet, so erhellt, daß die betrachteten Volumenelemente die Strahlen des Bündels $J$ gerade in demselben Verhältnis absorbieren, wie sie durch ihre Emission zur Energie des entgegengesetzten Bündels $I$ beitragen; und da überdies die Summe $I$ der von allen Volumenelementen durch Emission gelieferten Energien gleich ist der Summe $J$ der

von allen Elementen absorbierten Energien, so muß auch der von jedem einzelnen Element aus dem Bündel $J$ absorbierte Energiebetrag gleich sein dem von demselben Element in das Bündel $I$ emittierten Energiebetrag. Mit anderen Worten: Der Teil eines Strahlenbündels $I$, welcher aus einem bestimmten Volumen irgend eines Mediums emittiert worden ist, ist gleich demjenigen Teile des entgegengesetzt gerichteten Strahlenbündels $J(=I)$, welcher in demselben Volumen absorbiert wird.

Es sind also nicht nur die Summen $I$ und $J$ einander gleich, sondern auch ihre Bestandteile:

$$J_1 = I_1, \qquad J_2 = I_2, \ldots J_n = I_n. \tag{46}$$

**§ 44.** Die Größe $I_2$, d. h. die Intensität des vom zweiten Medium in das erste Medium emittierten Strahlenbündels, nennen wir nach G. Kirchhoff[1] das Emissionsvermögen $E$ des zweiten Mediums, während wir als Absorptionsvermögen $A$ desselben Mediums das Verhältnis von $J_2$ zu $J$ bezeichnen, d. h. denjenigen Bruchteil des auf das zweite Medium fallenden Strahlenbündels, welcher in diesem Medium absorbiert wird. Also:

$$E = I_2 (\leqq I), \qquad A = \frac{J_2}{J} (\leqq 1). \tag{47}$$

Die Größen $E$ und $A$ hängen ab von der Natur beider Medien und der Temperatur, von der Schwingungszahl $\nu$ und von der Richtung und Polarisation der betrachteten Strahlung, ferner von der Beschaffenheit der Grenzfläche, von der Größe des Flächenelements $d\sigma$ und des Öffnungswinkels $d\Omega$, endlich von der geometrischen Ausdehnung und der Form der gesamten Oberfläche beider Medien, sowie von der Natur und Form sämtlicher anderer im System vorhandener Körper. Denn wenn z. B. ein aus dem ersten in das zweite Medium eingedrungener Strahl von letzterem teilweise hindurchgelassen wird, kann er möglicherweise irgendwo anders reflektiert werden, dadurch in das zweite Medium zurückgelangen und dort schließlich ganz absorbiert werden.

Bei diesen Festsetzungen gilt gemäß den Gleichungen (46), (45) und (43) der Kirchhoffsche Satz:

$$\frac{E}{A} = I = d\sigma \cos\vartheta \cdot d\Omega \cdot \mathfrak{R}_\nu d\nu, \tag{48}$$

[1] G. Kirchhoff, Gesammelte Abhandlungen, 1882, p. 574. (Leipzig, J. A. Barth.)

Digitized by Google

d. h. das Verhältnis des Emissionsvermögens zum Absorptionsvermögen eines Körpers ist unabhängig von der Beschaffenheit des Körpers. Denn dies Verhältnis ist gleich der Intensität des im ersten Medium fortschreitenden Strahlenbündels, welche nach der Gleichung (27) von dem zweiten Medium gar nicht abhängt. Von der Beschaffenheit des ersten Mediums ist aber der Wert jenes Verhältnisses abhängig, insofern als nach (42) nicht die Größe $\mathfrak{R}_\nu$, sondern die Größe $q^2\,\mathfrak{R}_\nu$ eine universelle Funktion der Temperatur und der Schwingungszahl ist. Der von G. Kirchhoff a. a. O. gegebene Beweis dieses Satzes ist in neuerer Zeit von E. Pringsheim[1] erheblich vereinfacht worden.

**§ 45.** Wenn speziell das zweite Medium ein schwarzer Körper ist (§ 10), so absorbiert es die ganze auffallende Strahlung. Daher ist dann $J_2 = J$, $A = 1$ und $E = I$, d. h. das Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers ist von seiner Beschaffenheit unabhängig. Es ist größer als das Emissionsvermögen irgend eines anderen Körpers von derselben Temperatur, und direkt gleich der Intensität der Strahlung im angrenzenden Medium.

**§ 46.** Wir fügen hier, ohne näheren Beweis, noch einen allgemeinen Reziprozitätssatz an, der sich dem am Schluß des § 43 ausgesprochenen eng anschließt, und der folgendermaßen lautet: Beim thermodynamischen Gleichgewicht beliebiger emittierender und absorbierender Körper ist derjenige Teil der von einem Körper $A$ emittierten Energie einer bestimmten Farbe, welcher von irgend einem anderen Körper $B$ absorbiert wird, gleich demjenigen Teile der von $B$ emittierten Energie derselben Farbe, welcher von $A$ absorbiert wird. Bedenkt man, daß jeder emittierte Energiebetrag eine Verminderung der Körperwärme, jeder absorbierte Energiebetrag eine Vermehrung der Körperwärme bedingt, so erhellt daraus, daß beim thermodynamischen Gleichgewicht je zwei beliebig herausgegriffene Körper (oder Körperelemente) vermittelst der Strahlung gegenseitig gleichviel Körperwärme austauschen. Dabei ist natürlich

[1] E. Pringsheim, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 3, p. 81, 1901.

Digitized by Google

wohl zu unterscheiden zwischen der emittierten Strahlung und der gesamten Strahlung, die von einem Körper zu einem anderen hingelangt.

**§ 47.** Das für die Größe (42) gültige Gesetz läßt sich auch noch in einer anderen Form aussprechen, wenn man statt der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ die räumliche Dichte $u_\nu$ der monochromatischen Strahlung aus (24) einführt. Man erhält dann den Satz, daß bei der Strahlung im thermodynamischen Gleichgewicht die Größe:

(49) $$u_\nu q^3$$

eine für alle Substanzen identische Funktion der Temperatur $T$ und der Schwingungszahl $\nu$ ist.[1] Eine anschaulichere Form gewinnt dieser Satz noch, wenn man bedenkt, daß auch die Größe

(50) $$u_\nu d\nu \cdot \frac{q^3}{\nu^3}$$

eine universelle Funktion von $T$, $\nu$ und $d\nu$ ist, und daß das Produkt $u_\nu d\nu$ nach (22) die räumliche Strahlungsdichte derjenigen Strahlung ist, deren Schwingungszahl zwischen $\nu$ und $\nu + d\nu$ liegt, während der Quotient $\frac{q}{\nu}$ die Wellenlänge eines Strahles von der Schwingungszahl $\nu$ in dem betrachteten Medium darstellt. Dann erhält der Satz folgende einfache Fassung: Beim thermodynamischen Gleichgewicht beliebiger Körper ist die in dem Kubus einer Wellenlänge enthaltene Energie der monochromatischen Strahlung für eine bestimmte Schwingungszahl in allen Körpern die nämliche.

**§ 48.** Wir wollen schließlich noch auf den bisher unberücksichtigt gebliebenen Fall der diathermanen Medien (§ 12) eingehen. Im § 27 sahen wir, daß in einem von einer adiabatischen Hülle umschlossenen Medium, welches für eine bestimmte Farbe diatherman ist, bei jeder beliebigen Strahlungsintensität dieser Farbe thermodynamisches Gleichgewicht bestehen kann, daß aber unter allen möglichen Strahlungsintensitäten eine bestimmte, dem absoluten Maximum der Gesamtentropie des Systems entsprechende, existieren muß, welche das absolut stabile Strahlungsgleichgewicht bezeichnet. In der Tat nimmt

[1] In diesem Satze ist die Identität der Größe $q$ in (24) und der Größe $q$ in (37) vorausgesetzt, was bei stark dispergierenden und absorbierenden Substanzen nicht mehr zutrifft. Wegen der dann eintretenden Verallgemeinerungen vgl. M. Laue, Ann. d. Phys. **32**, p. 1085, 1910.

Digitized by Google

in der Gleichung (27) die Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ für $\alpha_\nu = 0$ und $\varepsilon_\nu = 0$ den Wert $\frac{0}{0}$ an, und kann daher aus dieser Gleichung nicht berechnet werden. Aber man sieht auch sogleich weiter, daß die nötige Ergänzung zu dieser Unbestimmtheit geliefert wird von der Gleichung (41), welche besagt, daß beim thermodynamischen Gleichgewicht das Produkt $q^2 \mathfrak{K}_\nu$ für alle Substanzen den nämlichen Wert besitzt. Daraus ergibt sich umittelbar auch für jedes diathermane Medium ein bestimmter Wert von $\mathfrak{K}_\nu$, der hierdurch vor allen anderen Werten ausgezeichnet ist. Die physikalische Bedeutung dieses Wertes erkennt man ebenfalls unmittelbar aus der Betrachtung des Weges, auf dem jene Gleichung hergeleitet wurde: es ist diejenige Strahlungsintensität, welche in dem diathermanen Medium besteht, wenn es sich bei der Berührung mit einem beliebig absorbierenden und emittierenden Medium im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Auf das Volumen und die Form des zweiten Mediums kommt es dabei gar nicht an; insbesondere kann das Volumen beliebig klein genommen werden. Somit läßt sich folgender Satz aussprechen: Obwohl in einem diathermanen Medium von vornherein bei jeder beliebigen Strahlungsintensität thermodynamisches Gleichgewicht bestehen kann, so gibt es doch in jedem diathermanen Medium für eine bestimmte Schwingungszahl bei einer bestimmten Temperatur eine durch die universelle Funktion (42) bestimmte Strahlungsintensität, welche insofern die stabile zu nennen ist, als sie sich immer dann einstellt, wenn das Medium sich mit einer beliebigen emittierenden und absorbierenden Substanz im stationären Strahlungsaustausch befindet.

**§ 49.** Nach dem im § 45 ausgesprochenen Satze ist bei der stabilen Wärmestrahlung in einem diathermanen Medium die Intensität eines Strahlenbündels gleich dem Emissionsvermögen $E$ eines an das Medium grenzenden schwarzen Körpers. Hierauf beruht die Möglichkeit, das Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers zu messen, da es doch absolut schwarze Körper in der Natur nicht gibt.[1] Man stellt einen von stark

[1] W. Wien und O. Lummer, Wied. Ann. **56**, p. 451, 1895.

Digitized by Google

emittierenden Wänden[1] begrenzten diathermanen Hohlraum her, und erhält die Wände auf einer bestimmten konstanten Temperatur $T$. Dann nimmt die Strahlung in dem Hohlraum zugleich mit dem Eintritt des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes für jede Schwingungszahl $\nu$ die aus der universellen Funktion (42) durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $q$ des diathermanen Mediums bedingte Intensität an. Von jedem Flächenelement einer Wand geht dann eine Strahlung in den Hohlraum, die ebenso beschaffen ist, als ob die Wand ein schwarzer Körper von der Temperatur $T$ wäre. Was den von den Wänden wirklich emittierten Strahlen im Vergleich mit der Emission eines schwarzen Körpers an Intensität noch fehlt, wird ersetzt durch solche Strahlen, die auf die Wand auffallen und dort zurückgeworfen werden. Ebenso wird jedes Flächenelement einer Wand von der nämlichen Strahlung getroffen.

In der Tat: Die von einem Flächenelement einer Wand ausgehende Strahlung $I$ setzt sich zusammen aus der von dem Flächenelement emittierten Strahlung $E$ und der von dem Flächenelement aus der auffallenden Strahlung $I$ reflektierten, d. h. nichtabsorbierten Strahlung $(1 - A)\, I$, also:

$$I = E + (1 - A)\, I,$$

in Übereinstimmung mit dem Kirchhoffschen Gesetz (48).

Bohrt man nun in eine der Wände ein Loch von der Größe $d\sigma$, welches so klein ist, daß dadurch die Intensität der auf das Loch zu gerichteten Strahlung nicht geändert wird, so dringt durch das Loch nach außen, wo sich das nämliche diathermane Medium befinden möge wie im Innern, eine Strahlung, die genau die nämlichen Eigenschaften besitzt, als ob $d\sigma$ die Oberfläche eines schwarzen Körpers wäre, und diese Strahlung kann für jede Farbe zugleich mit der Temperatur $T$ gemessen werden.

**§ 50.** Alle im vorstehenden für diathermane Medien abgeleiteten Sätze gelten zunächst für eine bestimmte Schwingungszahl, wobei zu bedenken ist, daß eine Substanz für eine Farbe diatherman, für eine andere adiatherman sein kann. Daher ist im thermodynamischen Gleichgewichtszustand eines rings von absolut reflektierenden Wänden umschlossenen Mediums die

[1] Die Stärke der Emission beeinflußt nur die Zeit bis zur Herstellung der stationären Strahlung, nicht aber deren Charakter. Wesentlich ist dagegen, daß die Wände keine Strahlung nach außen durchlassen.

Digitized by Google

Strahlung für alle Farben, für welche das Medium einen endlichen Absorptionskoeffizienten besitzt, immer die der Temperatur des Mediums entsprechende stabile, durch die Emission eines schwarzen Körpers dargestellte und daher auch kurz als „schwarz" bezeichnete[1]; dagegen ist die Strahlungsintensität für alle Farben, bezüglich derer das Medium diatherman ist, nur dann notwendig die stabile, schwarze, wenn das Medium sich mit einer absorbierenden Substanz in stationärem Strahlungsaustausch befindet.

Von Medien, die für alle Strahlenarten diatherman sind, existiert nur ein einziges: das absolute Vakuum, welches allerdings in der Natur nur annähernd herzustellen ist. Doch besitzen auch die Gase, z. B. die atmosphärische Luft, bei nicht zu großer Dichtigkeit und für nicht zu kurze Wellen, mit großer, in den meisten Fällen praktisch vollkommen hinreichender Annäherung die optischen Eigenschaften des Vakuums. Insofern dies der Fall ist, kann die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $q$ für alle Schwingungszahlen als die gleiche:

$$c = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \tag{51}$$

angenommen werden.

**§ 51.** In einem von total reflektierenden Wänden umschlossenen Vakuum kann daher von vornherein jeder beliebige Strahlungszustand stationär sein. Sobald man aber in das Vakuum eine beliebig kleine Menge einer ponderablen Substanz hineinbringt, so stellt sich mit der Zeit ein stationärer Strahlungszustand her, in welchem die Strahlung einer jeden Farbe, die von der Substanz in merklichem Betrage absorbiert wird, die der Temperatur der Substanz entsprechende, durch die universelle Funktion (42) für $q = c$ bestimmte Intensität $\mathfrak{K}_\nu$ besitzt, während die Strahlungsintensität der übrigen Farben unbestimmt bleibt. Ist die eingebrachte Substanz für keine Farbe diatherman, z. B. ein beliebig kleines Stückchen Kohle, so besteht beim stationären Strahlungszustand im ganzen Vakuum für alle Farben die der Temperatur der Substanz entsprechende Intensität $\mathfrak{K}_\nu$ der schwarzen Strahlung. Die Größe $\mathfrak{K}_\nu$ als Funktion von $\nu$ betrachtet ergibt die spektrale Verteilung der schwarzen Strahlung im Vakuum oder das sogenannte normale Energiespektrum, welches ausschließlich von der Temperatur abhängt. Im Normalspektrum, als

[1] M. Thiesen, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **2**, 65, 1900.

dem Spektrum der Emission eines schwarzen Körpers, ist die Strahlungsintensität einer jeden Farbe die größte, welche ein Körper bei der betreffenden Temperatur überhaupt emittieren kann.

**§ 52.** Man kann also eine ganz beliebige Strahlung, die anfangs in dem betrachteten evakuierten Hohlraume mit total reflektierenden Wänden herrscht, durch Einbringung eines winzigen Kohlestäubchens in schwarze Strahlung verwandeln. Charakteristisch für diesen Vorgang ist der Umstand, daß die Körperwärme des Kohlestäubchens beliebig klein sein kann gegen die Strahlungsenergie, die in dem beliebig groß zu nehmenden Hohlraume vorhanden ist, und daß daher in diesem Falle nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie die gesamte Strahlungsenergie auch bei der eintretenden Umwandlung wesentlich konstant bleibt, da die Änderungen der Körperwärme des Stäubchens selbst bei endlichen Temperaturänderungen desselben gar nicht in Betracht kommen. Das Kohlestäubchen spielt dann lediglich die Rolle einer auslösenden Wirkung, indem es den Anstoß dazu gibt, daß in der ursprünglich vorhandenen Strahlung die Intensitäten der verschieden gerichteten, verschieden polarisierten Strahlenbündel der verschiedenen Schwingungszahlen sich auf gegenseitige Kosten verändern, entsprechend dem Übergang des Systems aus einem minder stabilen in einen stabileren Strahlungszustand, oder aus einem Zustand kleinerer in einen Zustand größerer Entropie. Vom thermodynamischen Standpunkt aus ist dieser Vorgang ganz analog der Verwandlung, die in einem Quantum Knallgas durch einen minimalen Funken, oder die in einem Quantum übersättigten Dampfes durch ein winziges Flüssigkeitströpfchen hervorgerufen wird; denn auf die Zeit kommt es hier nicht an. In allen diesen Fällen ist die Größe der Störung eine minimale und steht in gar keiner Beziehung zu der Größe der an der Verwandlung beteiligten Energiemengen, so daß man bei der Anwendung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik die Ursache der Gleichgewichtsstörung: das Kohlestäubchen, den Funken, das Tröpfchen gar nicht zu berücksichtigen braucht. Es handelt sich jedesmal um den Übergang eines Systems aus einem mehr oder minder labilen in einen stabileren Zustand, wobei nach dem ersten Hauptsatz die Energie des Systems konstant bleibt und nach dem zweiten Hauptsatz die Entropie des Systems zunimmt.

Digitized by Google

## Zweiter Abschnitt.

# Folgerungen aus der Elektrodynamik und der Thermodynamik.

### Erstes Kapitel. Maxwellscher Strahlungsdruck.

**§ 53.** Während wir im vorigen Abschnitt für die Darstellung der Strahlungsvorgänge lediglich die aus der elementaren Optik bekannten, im § 2 zusammengefaßten Sätze benutzt haben, welche allen optischen Theorien gemeinsam sind, wollen wir von jetzt an die elektromagnetische Theorie des Lichtes benutzen, und beginnen damit, indem wir eine Folgerung ableiten, welche dieser Theorie eigentümlich ist. Wir wollen nämlich die Größe der mechanischen Kraft berechnen, welche ein im Vakuum fortschreitender Licht- oder Wärmestrahl beim Auftreffen auf eine ruhend gedachte spiegelnde (§ 10) Fläche ausübt.

Zu diesem Zwecke stellen wir zunächst die allgemeinen Maxwellschen Gleichungen für einen elektromagnetischen Vorgang im Vakuum auf. Sie lauten, wenn der Vektor $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke (Intensität des elektrischen Feldes) im elektrischen Maße, der Vektor $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke im magnetischen Maße bedeutet, in der abgekürzten Bezeichnung der Vektorrechnung:

$$\left.\begin{aligned} \dot{\mathfrak{E}} &= c\,\mathrm{curl}\,\mathfrak{H} & \dot{\mathfrak{H}} &= -c\,\mathrm{curl}\,\mathfrak{E} \\ \mathrm{div}\,\mathfrak{E} &= 0 & \mathrm{div}\,\mathfrak{H} &= 0\,. \end{aligned}\right\} \qquad (52)$$

Wer mit den hier benutzten Symbolen nicht vertraut ist, kann sich deren Bedeutung leicht aus den folgenden Gleichungen (53) rückwärts ergänzen.

**§ 54.** Um zu dem Fall einer ebenen beliebig gerichteten Welle überzugehen, setzen wir voraus, daß alle Zustandsgrößen außer von der Zeit $t$ nur von einer einzigen der drei Koordinaten $x'$, $y'$, $z'$ eines orthogonalen rechtshändigen Koordinaten-



Digitized by Google

systems abhängen, z. B. von $x'$. Dann reduzieren sich die Gleichungen (52) auf:

$$(53)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathfrak{E}_{x'}}{\partial t} = 0 & \dfrac{\partial \mathfrak{H}_{x'}}{\partial t} = 0 \\ \dfrac{\partial \mathfrak{E}_{y'}}{\partial t} = -c\dfrac{\partial \mathfrak{H}_{z'}}{\partial x'} & \dfrac{\partial \mathfrak{H}_{y'}}{\partial t} = c\dfrac{\partial \mathfrak{E}_{z'}}{\partial x'} \\ \dfrac{\partial \mathfrak{E}_{z'}}{\partial t} = c\dfrac{\partial \mathfrak{H}_{y'}}{\partial x'} & \dfrac{\partial \mathfrak{H}_{z'}}{\partial t} = -c\dfrac{\partial \mathfrak{E}_{y'}}{\partial x'} \\ \dfrac{\partial \mathfrak{E}_{x'}}{\partial x'} = 0 & \dfrac{\partial \mathfrak{H}_{x'}}{\partial x'} = 0 \end{cases}$$

Hieraus ergibt sich als allgemeinster Ausdruck für eine ebene, in der Richtung der positiven $x'$-Achse im Vakuum fortschreitende Welle:

$$(54)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_{x'} = 0 & \mathfrak{H}_{x'} = 0 \\ \mathfrak{E}_{y'} = f\left(t - \dfrac{x'}{c}\right) & \mathfrak{H}_{y'} = -g\left(t - \dfrac{x'}{c}\right) \\ \mathfrak{E}_{z'} = g\left(t - \dfrac{x'}{c}\right) & \mathfrak{H}_{z'} = f\left(t - \dfrac{x'}{c}\right) \end{cases}$$

wo $f$ und $g$ zwei beliebige Funktionen eines einzigen Arguments vorstellen.

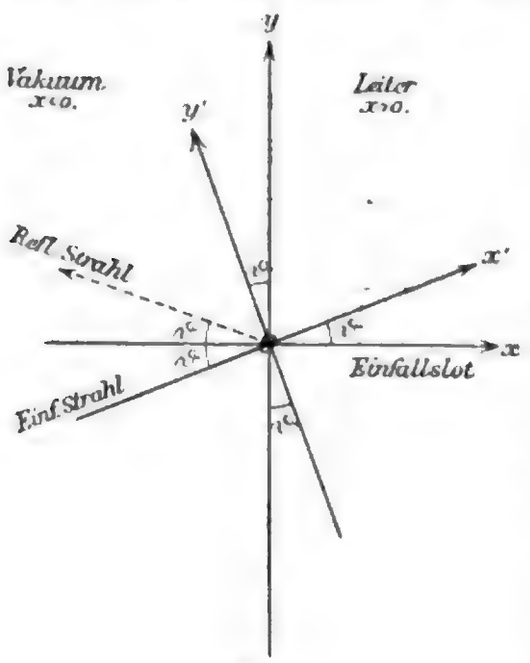



Fig. 4.

**§ 55.** Nun treffe diese Welle auf eine spiegelnde Fläche, z. B. auf die Oberfläche eines absoluten Leiters, d. h. einer Substanz (Metall) von unendlich großer Leitungsfähigkeit. In einem solchen Leiter bewirkt schon eine unendlich kleine elektrische Feldstärke einen endlichen Leitungsstrom; daher ist in ihr die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ stets und überall unendlich klein. Der Einfachheit halber setzen wir außerdem den Leiter als unmagnetisierbar voraus, d. h. wir nehmen die magnetische Induktion $\mathfrak{B}$ in ihm gleich der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ an, wie im Vakuum.

Digitized by Google

Legen wir die $x$-Achse des rechtshändigen Koordinatensystems $(x, y, z)$ in die nach dem Innern des Leiters gerichtete Normale seiner Oberfläche, so ist die $x$-Achse das Einfallslot. Die $(x'y')$-Ebene legen wir in die Einfallsebene und machen sie zur Bildebene (Fig. 4). Ferner können wir, ohne die Allgemeinheit zu beschränken, auch die $y$-Achse in die Bildebene legen, so daß die $z$-Achse mit der $z'$-Achse zusammenfällt (in der Figur vom Bilde zum Beschauer gerichtet). Der beiden Koordinatensystemen gemeinsame Anfangspunkt $O$ liege in der Oberfläche. Ist endlich $\vartheta$ der Einfallswinkel, so sind die gestrichenen und die ungestrichenen Koordinaten durch die folgenden Gleichungen miteinander verknüpft:

$$\begin{aligned} x &= x' \cos\vartheta - y' \sin\vartheta & \qquad x' &= x \cos\vartheta + y \sin\vartheta \\ y &= x' \sin\vartheta + y' \cos\vartheta & \qquad y' &= -x \sin\vartheta + y \cos\vartheta \\ z &= z' & \qquad z' &= z . \end{aligned}$$

Ganz dieselben Transformationsgleichungen gelten, wenn man die Koordinaten durch die Komponenten der elektrischen oder der magnetischen Feldstärke in beiden Koordinatensystemen ersetzt. Dadurch erhalten wir für die Komponenten der elektrischen und der magnetischen Feldstärke der einfallenden Welle in bezug auf das ungestrichene Koordinatensystem nach (54) die Werte:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= -\sin\vartheta \cdot f & \qquad \mathfrak{H}_x &= \sin\vartheta \cdot g \\ \mathfrak{E}_y &= \cos\vartheta \cdot f & \qquad \mathfrak{H}_y &= -\cos\vartheta \cdot g \\ \mathfrak{E}_z &= g & \qquad \mathfrak{H}_z &= f , \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

wo in die Funktionen $f$ und $g$ das Argument

$$t - \frac{x'}{c} = t - \frac{x\cos\vartheta + y\sin\vartheta}{c} \tag{56}$$

eingesetzt zu denken ist.

**§ 56.** In der Grenzfläche der beiden Medien ist $x = 0$. Für diesen Wert müssen also nach den allgemeinen elektromagnetischen Grenzbedingungen die in die Grenzfläche fallenden Komponenten der Feldstärken, d. h. hier die vier Größen $\mathfrak{E}_y, \mathfrak{E}_z, \mathfrak{H}_y, \mathfrak{H}_z$ auf beiden Seiten der Grenzfläche einander gleich sein. Nun ist im Leiter nach der oben gemachten Voraussetzung die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ unendlich klein; folglich müssen $\mathfrak{E}_y$ und $\mathfrak{E}_z$ auch im Vakuum für $x = 0$ verschwinden. Diese Bedingung kann nur



Digitized by Google

erfüllt werden, wenn man im Vakuum außer der einfallenden noch eine reflektierte Welle annimmt, die sich der einfallenden Welle superponiert, und zwar in der Weise, daß die in die $y$- und $z$-Richtung fallenden elektrischen Feldkomponenten der beiden Wellen sich in allen Punkten der Grenzfläche in jedem Augenblick gegenseitig gerade aufheben. Hierdurch und durch die Bedingung, daß die reflektierte Welle eine ebene ist und sich nach rückwärts in das Innere des Vakuums hinein fortpflanzt, sind auch die übrigen vier Komponenten der reflektierten Welle vollkommen bestimmt; sie sind alle Funktionen des einen Arguments:

$$t - \frac{-x\cos\vartheta + y\sin\vartheta}{c} \quad \ldots \tag{57}$$

Die Ausführung der Rechnung ergibt als Komponenten des gesamten durch die Superposition der beiden Wellen im Vakuum gebildeten elektromagnetischen Feldes für die Punkte der Grenzfläche ($x = 0$) die Ausdrücke:

$$\left\{\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= -\sin\vartheta\cdot f - \sin\vartheta\cdot f = -2\sin\vartheta\cdot f \\
\mathfrak{E}_y &= \cos\vartheta\cdot f - \cos\vartheta\cdot f = 0 \\
\mathfrak{E}_z &= g - g = 0 \\
\mathfrak{H}_x &= \sin\vartheta\cdot g - \sin\vartheta\cdot g = 0 \\
\mathfrak{H}_y &= -\cos\vartheta\cdot g - \cos\vartheta\cdot g = -2\cos\vartheta\cdot g \\
\mathfrak{H}_z &= f + f = 2f
\end{aligned}\right. \tag{58}$$

wo nach (56) und (57) in die Funktionen $f$ und $g$ überall das Argument:

$$t - \frac{y\sin\vartheta}{c}$$

eingesetzt zu denken ist.

Mit Hilfe dieser Werte ergibt sich dann auch die elektrische und die magnetische Feldstärke innerhalb des Leiters unmittelbar an der Grenzfläche $x = 0$:

$$\left\{\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= 0 \qquad & \mathfrak{H}_x &= 0 \\
\mathfrak{E}_y &= 0 \qquad & \mathfrak{H}_y &= -2\cos\vartheta\cdot g \\
\mathfrak{E}_z &= 0 \qquad & \mathfrak{H}_z &= 2f
\end{aligned}\right. \tag{59}$$

wo wieder in die Funktionen $f$ und $g$ das Argument $t - \frac{y\sin\vartheta}{c}$ eingesetzt zu denken ist. Denn die Komponenten von $\mathfrak{E}$ ver-

Digitized by Google

schwinden im absoluten Leiter alle, und die Komponenten $\mathfrak{H}_x$, $\mathfrak{H}_y$, $\mathfrak{H}_z$ sind an der Grenzfläche alle stetig: die letzten beiden als tangentielle Komponenten der Feldstärke, die erste als Normalkomponente der magnetischen Induktion $\mathfrak{B}$ (§ 55), welche ebenfalls durch jede Grenzfläche stetig hindurchgeht.

Dagegen ist, wie man sieht, die Normalkomponente der elektrischen Feldstärke: $\mathfrak{E}_x$ unstetig; ihr Sprung ergibt das Vorhandensein einer elektrischen Ladung an der Grenzfläche, deren Flächendichte nach Größe und Vorzeichen beträgt:

$$\frac{1}{4\pi} \cdot 2 \sin \vartheta \cdot f = \frac{1}{2\pi} \sin \vartheta \cdot f. \tag{60}$$

Im Innern des Leiters, in endlicher Entfernung von der Grenzfläche, d. h. für $x > 0$, sind alle sechs Feldkomponenten unendlich klein. Daher fallen die für $x = 0$ endlichen Werte von $\mathfrak{H}_y$ und $\mathfrak{H}_z$ mit wachsendem $x$ unendlich schnell gegen Null ab.

**§ 57.** Durch das hier betrachtete elektromagnetische Feld wird eine gewisse mechanische Kraft auf die Leitersubstanz ausgeübt, deren Komponente normal zur Oberfläche wir berechnen wollen. Dieselbe ist teils elektrischen, teils magnetischen Ursprungs. Betrachten wir zunächst die erstere: $\mathfrak{F}_e$. Da die an der Leiteroberfläche befindliche elektrische Ladung sich in einem elektrischen Felde befindet, so wirkt auf sie eine mechanische Kraft, die gleich ist dem Produkt der Ladung und der Feldstärke. Da aber die Feldstärke unstetig ist, nämlich auf der Seite des Vakuums: $-2 \sin \vartheta \cdot f$, auf der Seite des Leiters: 0, so erhält man die Größe der auf das Flächenelement $d\sigma$ der Oberfläche des Leiters wirkenden mechanischen Kraft $\mathfrak{F}_e$ nach einem bekannten Satz der Elektrostatik durch Multiplikation der in (60) berechneten elektrischen Ladung des Flächenelements mit dem arithmetischen Mittel der elektrischen Feldstärke auf beiden Seiten, mithin:

$$\mathfrak{F}_e = \frac{\sin \vartheta}{2\pi} f d\sigma \cdot (-\sin \vartheta \cdot f) = -\frac{\sin^2 \vartheta}{2\pi} f^2 d\sigma.$$

Diese Kraft wirkt in der Richtung nach dem Vakuum zu, äußert sich also als Zug.

**§ 58.** Jetzt berechnen wir die mechanische Kraft magnetischen Ursprungs: $\mathfrak{F}_m$. Im Innern der Leitersubstanz fließen

Digitized by Google

gewisse Leitungsströme, deren Intensität und Richtung durch den Vektor $\mathfrak{J}$ der Stromdichte:

$$\mathfrak{J} = \frac{c}{4\pi} \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{H} \tag{61}$$

bestimmt ist. Nun wirkt auf jedes von einem Leitungsstrom durchflossene Raumelement $d\tau$ des Leiters eine mechanische Kraft, die gegeben ist durch das Vektorprodukt:

$$\frac{d\tau}{c} \cdot [\mathfrak{J}, \mathfrak{H}]. \tag{62}$$

Die Komponente dieser Kraft normal zur Leiteroberfläche ($x = 0$) ist daher:

$$\frac{d\tau}{c} \cdot (\mathfrak{J}_y \mathfrak{H}_z - \mathfrak{J}_z \mathfrak{H}_y),$$

und wenn man die Werte von $\mathfrak{J}_y$ und $\mathfrak{J}_z$ aus (61) einsetzt:

$$\frac{d\tau}{4\pi} \cdot \left[\mathfrak{H}_z\left(\frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x}\right) - \mathfrak{H}_y\left(\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y}\right)\right].$$

Die in diesem Ausdruck vorkommenden Differentialquotienten nach $y$ und nach $z$ sind nach der Bemerkung am Schluß von § 56 gegen die nach $x$ verschwindend klein; daher reduziert er sich auf:

$$-\frac{d\tau}{4\pi} \cdot \left(\mathfrak{H}_y \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} + \mathfrak{H}_z \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x}\right).$$

Wir betrachten nun einen aus dem Leiter ausgeschnittenen, auf seiner Oberfläche senkrechten Zylinder mit dem Querschnitt $d\sigma$, der von $x = 0$ bis $x = \infty$ reicht. Die gesamte auf diesen Zylinder in der Richtung der $x$-Achse wirkende mechanische Kraft magnetischen Ursprungs ist dann, da $d\tau = d\sigma \cdot dx$:

$$\mathfrak{F}_m = -\frac{d\sigma}{4\pi} \int_0^\infty dx \cdot \left(\mathfrak{H}_y \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} + \mathfrak{H}_z \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x}\right)$$

und durch Integration, da für $x = \infty$ $\mathfrak{H}$ verschwindet:

$$\mathfrak{F}_m = \frac{d\sigma}{8\pi} (\mathfrak{H}_y^2 + \mathfrak{H}_z^2)_{x=0}$$

oder nach den Gleichungen (59):

$$\mathfrak{F}_m = \frac{d\sigma}{2\pi} \cdot (\cos^2 \vartheta \cdot g^2 + f^2).$$

Durch Addition von $\mathfrak{F}_e$ und $\mathfrak{F}_m$ ergibt sich die ganze auf

Digitized by Google

den betrachteten Zylinder in der Richtung der $x$-Achse wirkende mechanische Kraft:

$$\mathfrak{F} = \frac{d\sigma}{2\pi} \cos^2\vartheta\,(f^2 + g^2), \tag{63}$$

welche sich als ein in normaler Richtung auf die Oberfläche des Leiters nach dem Innern desselben wirkender Druck äußert, der als „MAXWELLscher Strahlungsdruck" bezeichnet wird. Die Existenz und auch die Größe des Strahlungsdruckes wurde zuerst von P. LEBEDEW[1] durch subtile Messungen mit dem Radiometer als mit der Theorie übereinstimmend gefunden.

**§ 59.** Wir wollen den Strahlungsdruck in Beziehung bringen zu der auf das Oberflächenelement $d\sigma$ des Leiters im Zeitelement $dt$ auffallenden Strahlungsenergie $I\,dt$. Dieselbe beträgt nach dem POYNTINGschen Energieströmungsgesetz:

$$I\,dt = \frac{c}{4\pi}(\mathfrak{E}_y \mathfrak{H}_z - \mathfrak{E}_z \mathfrak{H}_y)\,d\sigma\,dt,$$

also nach (55):

$$I\,dt = \frac{c}{4\pi} \cos\vartheta\,(f^2 + g^2)\,d\sigma\,dt.$$

Durch Vergleich mit (63) ergibt sich:

$$\mathfrak{F} = \frac{2\cos\vartheta}{c} \cdot I. \tag{64}$$

Hieraus berechnen wir endlich den gesamten Druck $p$, d. h. diejenige mechanische Kraft, welche eine beliebige, aus dem Vakuum kommende, den Leiter treffende und von ihm vollständig reflektierte Strahlung auf die Oberflächeneinheit des Leiters in normaler Richtung ausübt. Die Energie, welche innerhalb des Elementarkegels:

$$d\Omega = \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$$

in der Zeit $dt$ auf das Flächenelement $d\sigma$ gestrahlt wird, beträgt nach (6):

$$I\,dt = K\cos\vartheta \cdot d\Omega\,d\sigma\,dt,$$

wo $K$ die spezifische Intensität der Strahlung in der Richtung von $d\Omega$ auf den Spiegel zu bedeutet. Dies in (64) eingesetzt und über $d\Omega$ integriert, ergibt für den Gesamtdruck aller auf die Oberfläche fallender und dort reflektierter Strahlenbündel:

[1] P. LEBEDEW, Ann. d. Phys. **6**, p. 433, 1901. Vgl. ferner: E. F. NICHOLS und G. F. HULL, Ann. d. Phys. **12**, p. 225, 1903.

Digitized by Google

(65) $$p = \frac{2}{c}\int K \cos^2\vartheta \, d\Omega,$$

wo die Integration in bezug auf $\varphi$ von 0 bis $2\pi$, in bezug auf $\vartheta$ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ auszuführen ist.

Wenn speziell $K$ von der Richtung unabhängig ist, wie bei der schwarzen Strahlung, so erhält man für den Druck derselben:

$$p = \frac{2K}{c}\int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^{\pi/2} d\vartheta \cos^2\vartheta \sin\vartheta = \frac{4\pi K}{3c}$$

oder, wenn statt $K$ die räumliche Strahlungsdichte $u$ aus (21) eingeführt wird:

(66) $$p = \frac{u}{3}.$$

Dieser Wert des Strahlungsdruckes gilt zunächst nur für den Fall, daß die Reflexion der Strahlung an der Oberfläche eines absoluten unmagnetisierbaren Leiters erfolgt, und wir werden ihn daher bei den thermodynamischen Deduktionen im nächsten Kapitel auch nur für diesen Fall benutzen. Indessen wird sich später (§ 66) zeigen, daß die Gleichung (66) den Druck der gleichmäßigen Strahlung auch gegen eine ganz beliebige vollständig reflektierende Fläche ergibt, gleichgültig ob sie regelmäßig oder diffus reflektiert.

**§ 60.** Angesichts der überaus einfachen und nahen Beziehung zwischen dem Strahlungsdrucke und der Strahlungsenergie könnte man die Frage aufwerfen, ob diese Beziehung wirklich eine spezielle Folgerung der elektromagnetischen Theorie ist, oder ob sie sich vielleicht auch auf allgemeinere energetische bezw. thermodynamische Überlegungen gründen läßt. Um diese Frage zu entscheiden, wollen wir denjenigen Strahlungsdruck berechnen, der sich nach der Newtonschen Mechanik aus der Newtonschen Emanationstheorie des Lichtes ergeben würde, welche Theorie ja mit dem Energieprinzip an sich wohl verträglich ist. Nach ihr ist die durch einen im Vakuum forschreitenden Lichtstrahl einer Fläche zugestrahlte Energie gleich der lebendigen Kraft der auf die Fläche treffenden Lichtpartikel, die sich alle mit der konstanten Geschwindigkeit $c$ bewegen. Die Abnahme der Intensität der Energiestrahlung mit der Entfernung erklärt sich

Digitized by Google

dann einfach aus der Abnahme der räumlichen Verteilungsdichte der Lichtpartikel.

Nennen wir also $n$ die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Lichtpartikel, $m$ die Masse einer Partikel, so ist zunächst für ein paralleles Lichtbündel die Zahl der in der Zeiteinheit auf das Element $d\sigma$ einer spiegelnden Oberfläche unter dem Einfallswinkel $\vartheta$ treffenden Partikel:

$$n \cdot c \cdot \cos\vartheta \cdot d\sigma \tag{67}$$

und ihre lebendige Kraft nach der Newtonschen Mechanik:

$$I = n c \cos\vartheta \, d\sigma \cdot \frac{m c^2}{2} = n m \cos\vartheta \cdot \frac{c^2}{2} \cdot d\sigma . \tag{68}$$

Um andererseits den Normaldruck dieser Partikel auf die Oberfläche zu bestimmen, beachten wir, daß die Normalkomponente der Geschwindigkeit $c \cdot \cos\vartheta$ einer jeden Partikel bei der Reflexion in die entgegengesetzte verwandelt wird. Daher wird die Normalkomponente der Bewegungsgröße (Impulskoordinate) einer jeden Partikel bei der Reflexion um $-2mc \cdot \cos\vartheta$ geändert. Dies ergibt für alle betrachteten Partikel nach (67) die Änderung der Bewegungsgröße:

$$-2 n m \cos^2\vartheta \cdot c^2 d\sigma . \tag{69}$$

Ist nun der spiegelnde Körper in der Richtung der Spiegelnormalen frei beweglich, und es wirkt außer dem Stoße der Lichtpartikel keine Kraft auf ihn, so wird er durch die Stöße in Bewegung gesetzt werden, und zwar nach dem Gesetz von Wirkung und Gegenwirkung in der Weise, daß die Bewegungsgröße, welche er in einem gewissen Zeitintervall annimmt, gleich und entgegengesetzt ist der Änderung der Bewegungsgrößen aller in demselben Zeitintervall an ihm reflektierten Lichtpartikel. Läßt man aber noch eine besondere konstante Kraft von außen auf den Spiegel wirken, so kommt zu der Bewegungsgrößenänderung der Lichtpartikel noch hinzu der Impuls der äußeren Kraft, d. h. das Produkt der Kraft mal dem betrachteten Zeitintervall.

Daher wird der Spiegel dauernd in Ruhe bleiben, wenn die konstante von außen auf ihn wirkende Kraft so gewählt wird, daß ihr Impuls für irgend eine Zeit gerade gleich ist der in derselben Zeit eintretenden Änderung der Bewegungsgrößen der an dem Spiegel reflektierten Partikel, und daraus folgt, daß

die Kraft $\mathfrak{F}$ selbst, welche die Partikel durch ihren Anprall gegen das Flächenelement $d\sigma$ ausüben, gleich und entgegengesetzt ist der Änderung ihrer Bewegungsgröße für die Zeiteinheit, wie sie durch (69) ausgedrückt ist, nämlich:

$$\mathfrak{F} = 2\,n\,m\cos^2\vartheta \cdot c^2\,d\sigma$$

und mit Benutzung von (68):

$$\mathfrak{F} = \frac{4\cos\vartheta}{c} \cdot I.$$

Vergleicht man diese Beziehung mit der Gleichung (64), in welcher alle Zeichen die nämliche physikalische Bedeutung haben, so erkennt man, daß der Newtonsche Strahlungsdruck doppelt so groß ist als der Maxwellsche bei gleicher Energiestrahlung, und daraus folgt mit Notwendigkeit, daß die Größe des Maxwellschen Strahlungsdruckes nicht aus allgemeinen energetischen Überlegungen abgeleitet werden kann, sondern daß sie der elektromagnetischen Theorie eigentümlich ist. Daher sind auch alle aus dem Maxwellschen Strahlungsdrucke abgeleiteten Folgerungen als Folgerungen der elektromagnetischen Lichttheorie, und alle Bestätigungen derselben als Bestätigungen dieser speziellen Theorie anzusehen.

## Zweites Kapitel. Stefan-Boltzmannsches Strahlungsgesetz.

**§ 61.** Wir denken uns im folgenden einen vollständig evakuierten Hohlzylinder mit einem absolut dicht schließenden, in vertikaler Richtung ohne Reibung frei beweglichen Kolben. Ein Teil der Wandung des Zylinders, etwa der feste Boden, bestehe aus einem schwarzen Körper, dessen Temperatur $T$ willkürlich von außen reguliert werden kann. Die übrige Wand, auch die innere Kolbenfläche, sei vollständig reflektierend. Dann wird, bei ruhendem Kolben und bei konstant gehaltener Temperatur $T$, die Strahlung im Vakuum nach einiger Zeit den Charakter der schwarzen, nach allen Richtungen gleichmäßigen Strahlung (§ 50) annehmen, deren spezifische Intensität $K$ und räumliche Dichte $u$ nur von der Temperatur $T$ abhängt, insbesondere auch unabhängig ist von dem Volumen $V$ des Vakuums, also von der Stellung des Kolbens.

Digitized by Google

Bewegt man nun den Kolben nach unten, so wird die Strahlung auf einen kleineren Raum zusammengedrängt, bewegt man ihn nach oben, so dehnt sie sich auf einen größeren Raum aus. Gleichzeitig kann man auch die Temperatur $T$ des schwarzen Bodenkörpers durch Zuleitung oder Ableitung äußerer Wärme willkürlich verändern. Dadurch treten jedesmal gewisse Störungen des stationären Zustandes ein; es läßt sich aber durch gehörige Verlangsamung der willkürlich vorgenommenen Änderungen von $V$ und $T$ immer erreichen, daß die Abweichungen von den Bedingungen des stationären Zustandes beliebig klein bleiben, und daß man daher, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, den Strahlungszustand im Vakuum immer als einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand betrachten kann, ganz ähnlich, wie es in der Thermodynamik ponderabler Substanzen bei sogenannten unendlich langsamen Prozessen geschieht, in denen die jeweiligen Abweichungen vom Gleichgewichtszustand zu vernachlässigen sind gegenüber den Änderungen, die das behandelte System schließlich durch den ganzen Prozeß erleidet.

Hält man z. B. die Temperatur $T$ des schwarzen Bodenkörpers konstant, was durch geeignete Verbindung desselben mit einem Wärmereservoir von großer Kapazität geschehen kann, so wird bei Hebung des Kolbens der schwarze Körper so lange stärker emittieren als absorbieren, bis der neu geschaffene Raum mit der nämlichen Strahlungsdichte wie früher angefüllt ist. Umgekehrt wird bei Senkung des Kolbens der schwarze Körper die überschüssige Strahlung absorbieren, bis wieder die ursprüngliche, der Temperatur $T$ entsprechende Strahlung hergestellt ist. Ebenso wird bei Erhöhung der Temperatur $T$ des schwarzen Körpers, die durch Wärmezuleitung aus einem um ein äußerst Geringes wärmeren Reservoir bewirkt werden kann, die Strahlungsdichte im Vakuum durch Mehremission entsprechend erhöht werden, usw. Zur größeren Beschleunigung der Herstellung des Strahlungsgleichgewichtes kann man den reflektierenden Mantel des Hohlzylinders als weiß (§ 10) voraussetzen, da durch die diffuse Reflexion die durch die Bewegungsrichtung des Kolbens etwa entstehenden Vorzugsrichtungen der Strahlung schneller ausgeglichen werden. Als reflektierende Kolbenfläche wollen wir aber bis auf weiteres einen vollkommenen Metallspiegel wählen, um des Maxwellschen Strahlungsdruckes (66) auf den

Kolben sicher zu sein. Dann muß, um das mechanische Gleichgewicht herzustellen, der Kolben mit einem Gewicht belastet werden, welches gleich ist dem Produkt des Strahlungsdruckes $p$ und dem Querschnitt des Kolbens. Eine minimale Abweichung des belastenden Gewichtes von diesem Wert bringt dann eine entsprechend langsame Bewegung des Kolbens nach der einen oder der anderen Seite hervor.

Da die Einwirkungen, welche bei den hier ins Auge gefaßten Prozessen von außen auf das betrachtete System, den durchstrahlten Hohlraum, stattfinden, teils mechanischer Natur (Verschiebung des beschwerten Kolbens), teils thermischer Natur (Wärmeleitung vom und zum Reservoir) sind, so haben sie eine gewisse Ähnlichkeit mit den in der Thermodynamik gewöhnlich betrachteten Vorgängen, nur daß hier das zugrunde gelegte System kein materielles ist, wie z. B. ein Gas, sondern ein rein energetisches. Wenn aber die Hauptsätze der Thermodynamik in der Natur universelle Gültigkeit besitzen, was wir hier überall voraussetzen, so müssen sie auch für das hier betrachtete System Bedeutung haben. Es muß nämlich bei irgend einer in der Natur eintretenden Veränderung die Energie aller an der Änderung beteiligten Systeme konstant bleiben (erster Hauptsatz), und es muß ferner die Entropie aller an der Änderung beteiligten Systeme größer werden, im Grenzfall, bei reversibeln Prozessen, ungeändert bleiben (zweiter Hauptsatz).

**§ 62.** Bilden wir zunächst die Gleichung des ersten Hauptsatzes für eine unendlich kleine Änderung des betrachteten Systems. Daß dem durchstrahlten Hohlraum eine bestimmte Energie zukommt, haben wir schon früher (§ 22) aus dem Umstand abgeleitet, daß die Energiestrahlung sich mit endlicher Geschwindigkeit fortpflanzt. Wir bezeichnen sie mit $U$. Dann ist:

$$U = V \cdot u, \tag{70}$$

wobei $u$, die räumliche Strahlungsdichte, allein von der Temperatur $T$ des schwarzen Bodenkörpers abhängt.

Die bei einer Vergrößerung des Volumens $V$ des Hohlraumes um $dV$ von dem System gegen die äußeren Druckkräfte (Gewicht des belasteten Kolbens) geleistete Arbeit ist $p \cdot dV$, wobei $p$ den MAXWELLschen Strahlungsdruck (66) darstellt. Dieser Betrag von mechanischer Energie wird also außerhalb

Digitized by Google

des Systems gewonnen, indem das Gewicht gehoben wird. Der Fehler, den wir dadurch begehen, daß wir hier den Strahlungsdruck auf eine ruhende Fläche benutzen, während doch die reflektierende Fläche während der Volumenänderung sich bewegt, ist offenbar zu vernachlässigen, da man sich die Bewegung mit beliebig kleiner Geschwindigkeit erfolgend denken kann.

Bezeichnet ferner $Q$ die unendlich kleine Wärmemenge im mechanischen Maße, welche von dem schwarzen Bodenkörper an den durchstrahlten Raum durch Mehremission abgegeben wird, so verliert der Bodenkörper bez. das mit ihm in Verbindung stehende Wärmereservoir diese Wärme $Q$, wodurch seine innere Energie sich um diesen Betrag vermindert. Folglich ist nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, da die Summe der Strahlungsenergie, der Energie des Kolbengewichts und der Energie des Wärmereservoirs konstant bleibt:

$$dU + pdV - Q = o. \tag{71}$$

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kommt dem durchstrahlten Vakuum auch eine bestimmte Entropie zu. Denn wenn die Wärme $Q$ von dem Wärmereservoir an den Hohlraum abgegeben wird, so verkleinert sich die Entropie des Reservoirs, und zwar verändert sie sich um:

$$-\frac{Q}{T}.$$

Infolgedessen muß, da in anderen Körpern keine Änderungen eintreten — denn der starre und absolut reflektierende Kolben mit dem darauf lastenden Gewicht ändert auch bei der Bewegung seinen inneren Zustand nicht — als Kompensation eine Entropieänderung mindestens im Betrage $\frac{Q}{T}$ in der Natur eintreten, durch welche jene Verkleinerung kompensiert wird, und hierfür kann nur die Entropie des durchstrahlten Hohlraumes in Anspruch genommen werden, die wir mit $S$ bezeichnen wollen.

Da nun aber die hier beschriebenen Prozesse aus lauter Gleichgewichtszuständen bestehen, so sind sie vollkommen reversibel, es findet also keine Entropievermehrung statt, sondern wir haben:

$$dS - \frac{Q}{T} = o, \tag{72}$$

Digitized by Google

oder aus (71):

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}. \tag{73}$$

In dieser Gleichung stellen die Größen $U, p, V$ und $S$ gewisse Eigenschaften der Wärmestrahlung vor, die durch den augenblicklichen Zustand der Strahlung vollkommen bestimmt sind. Folglich ist auch die Größe $T$ eine gewisse Eigenschaft des Zustandes der Strahlung, d. h. die schwarze Strahlung im Hohlraum besitzt eine gewisse Temperatur $T$, und diese Temperatur ist diejenige eines mit der Strahlung im Wärmegleichgewicht stehenden Körpers.

**§ 63.** Wir wollen nun aus der letzten Gleichung diejenige Folgerung ableiten, die aus dem Umstand entspringt, daß der Zustand des betrachteten Systems und mithin auch seine Entropie durch die Werte zweier unabhängiger Variablen bestimmt ist. Als erste Variable wählen wir $V$, als zweite können wir entweder $T$, oder $u$, oder $p$ wählen, von welchen drei Größen zwei durch die dritte allein bestimmt sind. Wir wollen die Temperatur $T$ neben dem Volumen $V$ als unabhängige Variable nehmen. Dann ergibt die Substitution von (66) und (70) in (73):

$$dS = \frac{V}{T}\frac{du}{dT}\,dT + \frac{4u}{3T}\,dV. \tag{74}$$

Daraus: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{V}{T}\frac{du}{dT}$, und $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4u}{3T}$.

Differentiiert man die erste dieser Gleichungen partiell nach $V$, die zweite partiell nach $T$, so ergibt sich:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial V} = \frac{1}{T}\frac{du}{dT} = \frac{4}{3T}\frac{du}{dT} - \frac{4u}{3T^2},$$

oder:

$$\frac{du}{dT} = \frac{4u}{T}.$$

Integriert:

$$u = aT^4 \tag{75}$$

und nach (21) als spezifische Intensität der schwarzen Strahlung:

$$K = \frac{c}{4\pi}u = \frac{ac}{4\pi}\cdot T^4. \tag{76}$$

Ferner als Druck der schwarzen Strahlung:

$$p = \frac{a}{3}T^4 \tag{77}$$

Digitized by Google

und als Gesamtenergie der Strahlung:

$$U = a T^4 \cdot V. \tag{78}$$

Dieses Gesetz, welches ausspricht, daß die räumliche Dichte und die spezifische Intensität der schwarzen Strahlung der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional sind, ist zuerst von J. Stefan[1] auf Grund ziemlich roher Messungen aufgestellt, später von L. Boltzmann[2] auf thermodynamischer Grundlage aus dem Maxwellschen Strahlungsdruck abgeleitet, und in neuerer Zeit durch exakte Messungen von O. Lummer und E. Pringsheim[3] zwischen 100° und 1300° C, wobei die Temperatur durch das Gasthermometer definiert wurde, bestätigt worden. In Temperaturgebieten und bei Genauigkeitsanforderungen, für welche die Angaben der verschiedenen Gasthermometer nicht mehr genügend miteinander übereinstimmen oder überhaupt nicht zu ermitteln sind, kann das Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz zu einer absoluten, von jeder Substanz unabhängigen Definition der Temperatur verwendet werden.

**§ 64.** Der Zahlenwert der Konstanten $a$ ergibt sich aus Messungen von F. Kurlbaum.[4] Hiernach ist, wenn man mit $S_t$ die gesamte Energie bezeichnet, die von 1 qcm eines auf $t^0$ C. befindlichen schwarzen Körpers in 1 sec in Luft ausgestrahlt wird:

$$S_{100} - S_0 = 0{,}0731 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2} = 7{,}31 \cdot 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2\,\text{sec}}.$$

Da nun die Strahlung in Luft nahezu identisch ist mit der Strahlung ins Vakuum, so kann nach (7) und (76) gesetzt werden:

$$S_t = \pi K = \frac{a c}{4} \cdot (273 + t)^4$$

und wir erhalten:

$$S_{100} - S_0 = \frac{a c}{4} \cdot (373^4 - 273^4) \cdot$$

Also: $$a = \frac{4 \cdot 7{,}31 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^{10} \cdot (373^4 - 273^4)} = 7{,}061 \cdot 10^{-15} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3\,\text{grad}^4} \cdot$$

[1] J. Stefan, Wien. Ber. **79**, p. 391, 1879.

[2] L. Boltzmann, Wied. Ann. **22**, p. 291, 1884.

[3] O. Lummer und E. Pringsheim, Wied. Ann. **63**, p. 395, 1897. Ann. d. Phys. **3**, p. 159, 1900.

[4] F. Kurlbaum, Wied. Ann. **65**, p. 759, 1898.

Digitized by Google

Neuerdings hat KURLBAUM den von ihm gemessenen Wert um 2,5 Prozent erhöht,[1] mit Rücksicht auf die mangelnde Schwärze des benutzten Bolometers, wodurch sich ergibt: $a = 7{,}24 \cdot 10^{-15}$.

Inzwischen ist die Strahlungskonstante von verschiedenen Seiten möglichst sorgfältigen Messungen unterzogen worden, so von FÉRY, BAUER und MOULIN, VALENTINER, FÉRY und DRECQ, SHAKESPEAR, GERLACH, zum Teil mit recht abweichenden Resultaten, so daß ein Mittelwert sich nicht wohl bilden läßt.

Für die späteren Rechnungen wollen wir den neuesten, im Physikalischen Institut der Berliner Universität[2] bestimmten Wert:

$$\frac{ac}{4} = \sigma = 5{,}46 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\,\text{grad}^4}$$

benutzen, aus welchem sich ergibt:

$$a = \frac{4 \cdot 5{,}46 \cdot 10^{-12} \cdot 10^7}{3 \cdot 10^{10}} = 7{,}28 \cdot 10^{-15}\,\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3\,\text{grad}^4} \tag{79}$$

also nahe übereinstimmend mit der KURLBAUMschen korrigierten Zahl.

**§ 65.** Die Größe der Entropie $S$ der schwarzen Strahlung ergibt sich durch Integration der Differentialgleichung (74) zu:

$$S = \frac{4}{3}\,a\,T^3 \cdot V, \tag{80}$$

wenn man, was sehr nahe liegt, über die additive Konstante der Integration so verfügt, daß für den Nullpunkt der absoluten Temperatur, also bei verschwindender Strahlungsenergie $U$, auch die Strahlungsentropie $S$ verschwindet. Daraus folgt die Entropie der Volumeneinheit, oder die räumliche Entropiedichte der schwarzen Strahlung:

$$\frac{S}{V} = s = \frac{4}{3}\,a\,T^3. \tag{81}$$

**§ 66.** Wir wollen uns zunächst noch von einer beschränkenden Voraussetzung befreien, die wir machen mußten, um den von uns im vorigen Kapitel berechneten Wert des MAXWELLschen Strahlungsdruckes anwenden zu können. Bisher hatten wir den Zylinder als fest und nur den Kolben als frei beweglich angenommen. Jetzt wollen wir uns das ganze Gefäß, bestehend aus dem Zylinder, dem schwarzen Boden und dem Kolben, der in einer bestimmten Höhe über dem Boden an der

[1] F. KURLBAUM, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. **14**, p. 580, 1912.

[2] Nach einer freundlichen privaten Mitteilung meines Kollegen H. RUBENS (Juli 1912).

Digitized by Google

Wandung des Zylinders befestigt sei, uns im Raume frei beweglich denken. Dann muß das Gefäß als Ganzes nach dem Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung, da gar keine Kraft von außen darauf wirkt, dauernd in Ruhe bleiben. Dies würde übrigens auch dann gefolgert werden müssen, wenn man das Gegenwirkungsprinzip nicht von vornherein für diesen Fall als gültig anerkennen wollte. Denn würde das Gefäß in Bewegung geraten, so könnte die lebendige Kraft dieser Bewegung nur auf Kosten der Wärme des Bodenkörpers oder der Strahlungsenergie entstehen, da sonst keine andere disponible Energie in dem von einer starren Hülle umschlossenen System vorhanden ist, und es müßte zugleich mit der Energie auch die Entropie des Körpers oder der Strahlung abnehmen, was dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen würde, da sonst keine Entropieänderungen in der Natur eintreten. Das Gefäß befindet sich also als Ganzes im mechanischen Gleichgewicht. Daraus folgt sogleich, daß der Druck der Strahlung auf den schwarzen Boden ebensogroß ist wie der entgegengesetzt gerichtete auf den spiegelnden Kolben, daß also der Druck der schwarzen Strahlung auf einen schwarzen Körper von der nämlichen Temperatur ebensogroß ist wie der auf einen spiegelnden Körper, und das nämliche läßt sich leicht für eine beliebige vollständig reflektierende Fläche beweisen, die man am Boden des Zylinders befindlich annehmen kann, ohne den stationären Strahlungszustand irgendwie zu stören. Daher läßt sich bei allen vorhergehenden Betrachtungen das Spiegelmetall durch einen beliebigen vollständig reflektierenden oder auch durch einen schwarzen Körper von der Temperatur des Bodenkörpers ersetzen, und man kann allgemein den Satz aussprechen, daß der Strahlungsdruck nur von der Beschaffenheit der hin- und hergehenden Strahlung, nicht aber von der Beschaffenheit der angrenzenden Substanz abhängt.

**§ 67.** Wenn bei der Hebung des Kolbens die Temperatur des schwarzen Bodenkörpers durch entsprechende Wärmezufuhr aus einem Reservoir konstant erhalten wird, so verläuft der Vorgang isotherm. Dann bleibt mit der Temperatur $T$ auch die Energiedichte $u$, der Strahlungsdruck $p$ und die Entropiedichte $s$ konstant; infolgedessen wächst die Gesamtenergie der Strahlung von $U = uV$ auf $U' = uV'$, die Entropie von $S = sV$



Digitized by Google

auf $S' = s V'$, und für die aus dem Wärmereservoir zugeführte Wärme erhält man durch Integration von (72) bei konstantem $T$:

$$Q = T \cdot (S' - S) = T s \cdot (V' - V)$$

oder nach (81) und (75):

$$Q = \frac{4}{3} a T^4 (V' - V) = \frac{4}{3} (U' - U).$$

Wie man sieht, übersteigt die von außen zugeführte Wärme den Betrag der Vermehrung der Strahlungsenergie $(U' - U)$ um $\frac{1}{3}(U' - U)$. Diese Mehrzufuhr von Wärme ist nötig, um die mit der Vergrößerung des Strahlungsvolumens verbundene äußere Arbeit zu leisten.

**§ 68.** Betrachten wir auch einen reversibeln adiabatischen Prozeß. Hierfür ist notwendig, daß nicht nur der Kolben und die Mantelfläche, sondern auch der Boden des Zylinders als vollständig reflektierend, etwa als weiß, vorausgesetzt wird. Dann ist bei der Kompression oder Ausdehnung des Strahlungsraumes die von außen zugeführte Wärme $Q = 0$, und die Energie der Strahlung ändert sich nur um den Betrag der äußeren Arbeit $p \cdot dV$. Um indessen sicher zu sein, daß bei einem endlichen adiabatischen Prozeß die Strahlung in jedem Augenblick vollständig stabil ist, d. h. den Charakter der schwarzen Strahlung besitzt, wollen wir innerhalb des evakuierten Hohlraumes noch ein minimales Kohlestäubchen als vorhanden voraussetzen. Dieses Körperchen, von dem wir annehmen können, daß es für sämtliche Strahlenarten ein von Null verschiedenes Absorptionsvermögen besitzt, dient nur dazu, um das stabile Gleichgewicht der Strahlung im Hohlraum herzustellen (§ 51 f.) und dadurch die Reversibilität des Vorgangs zu verbürgen, während seine Körperwärme gegen die Strahlungsenergie $U$ so klein angenommen werden kann, daß die zu einer merklichen Temperaturänderung des Stäubchens erforderliche Wärmezufuhr ganz zu vernachlässigen ist. Dann herrscht in jedem Augenblick des Prozesses absolut stabiles Strahlungsgleichgewicht, und die Strahlung besitzt die Temperatur des in dem Hohlraum befindlichen Stäubchens. Volumen, Energie und Entropie des Stäubchens können ganz vernachlässigt werden.

Bei der reversibeln adiabatischen Änderung bleibt nach (72)

Digitized by Google

die Entropie $S$ des Systems konstant. Es folgt also als Bedingung dieses Prozesses aus (80):

$$T^3 \cdot V = \text{const}$$

oder auch nach (77): $p \cdot V^{\frac{4}{3}} = \text{const}$,

d. h. bei adiabatischer Kompression steigt die Strahlungstemperatur und der Strahlungsdruck in bestimmt anzugebender Weise. Die Energie der Strahlung $U$ ändert sich dabei nach dem Gesetz:

$$\frac{U}{T} = \tfrac{3}{4} S = \text{const},$$

d. h. sie wächst proportional der absoluten Temperatur, trotzdem das Volumen kleiner wird.

**§ 69.** Wir wollen schließlich noch als weiteres Beispiel einen einfachen Fall eines irreversibeln Prozesses betrachten. Der allseitig von absolut reflektierenden Wänden umschlossene Hohlraum vom Volumen $V$ sei gleichmäßig von schwarzer Strahlung erfüllt. Nun stelle man, etwa durch Drehen eines Hahnes, an irgend einer Stelle der Wandung eine kleine Öffnung her, durch welche die Strahlung in einen anderen ebenfalls von absolut reflektierenden festen Wänden umgebenen vollständig evakuierten Raum austreten kann. Dann wird die Strahlung zunächst einen sehr unregelmäßigen Charakter annehmen, nach einiger Zeit aber wird sich ein stationärer Strahlungszustand einstellen, der beide kommunizierende Räume, deren Gesamtvolumen $V'$ sei, gleichmäßig erfüllt. Durch die Anwesenheit eines Kohlestäubchens sei dafür gesorgt, daß auch im neuen Zustand alle Bedingungen der schwarzen Strahlung erfüllt sind. Dann ist, weil weder äußere Arbeit noch äußere Wärmezufuhr stattgefunden hat, nach dem ersten Hauptsatz die Energie im neuen Zustand gleich der im alten: $U' = U$, und daher nach (78):

$$T'^4 V' = T^4 V$$

$$\frac{T'}{T} = \sqrt[4]{\frac{V}{V'}}$$

und dadurch der neue Gleichgewichtszustand vollkommen bestimmt. Da $V' > V$, so ist die Temperatur der Strahlung durch den Vorgang erniedrigt worden.

Nach dem zweiten Hauptsatz muß die Entropie des Systems



Digitized by Google

gewachsen sein, da sonst keine äußeren Veränderungen stattgefunden haben; in der Tat ist nach (80):

$$\frac{S'}{S} = \frac{T'^3 V'}{T^3 V} = \sqrt[4]{\frac{V'}{V}} > 1 . \qquad (82)$$

**§ 70.** Wenn der Vorgang der irreversibeln adiabatischen Ausdehnung der Strahlung vom Volumen $V$ auf das Volumen $V'$ genau ebenso erfolgt, wie vorhin beschrieben, nur mit dem einzigen Unterschied, daß kein Kohlestäubchen in das Vakuum eingelagert ist, so wird nach Herstellung des gleichmäßigen Strahlungszustandes, welche infolge der diffusen Reflexion an den Wänden des Hohlraums nach gehöriger Zeit eintreten wird, im neuen Volumen $V'$ die Strahlung nicht mehr den Charakter der schwarzen Strahlung haben, also auch keine bestimmte Temperatur besitzen. Wohl aber besitzt auch dann die Strahlung, wie überhaupt jedes in einem bestimmten Zustand befindliche physikalische System, eine bestimmte Entropie, die nach dem zweiten Hauptsatz größer ist als die anfängliche $S$, aber nicht so groß als die oben in (82) ausgedrückte $S'$. Ihre Berechnung kann erst auf Grund späterer Sätze erfolgen (vgl. § 103). Bringt man dann nachträglich in das Vakuum ein Kohlestäubchen, so stellt sich durch einen zweiten irreversibeln Prozeß das absolut stabile Strahlungsgleichgewicht her, indem die Strahlung bei konstanter Gesamtenergie und konstantem Gesamtvolumen die normale Energieverteilung der schwarzen Strahlung annimmt, und die Entropie steigt dabei auf den durch (82) gegebenen Maximalwert $S'$.

## Drittes Kapitel. Wiensches Verschiebungsgesetz.

**§ 71.** Wenn durch das STEFAN-BOLTZMANNsche Gesetz die Abhängigkeit der räumlichen Dichte $u$ und der spezifischen Intensität $K$ der schwarzen Strahlung von der Temperatur bestimmt ist, so ist dadurch für die Kenntnis der auf eine bestimmte Schwingungszahl $\nu$ bezogenen räumlichen Strahlungsdichte $u_\nu$, und der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ der monochromatischen Strahlung, welche miteinander durch die Gleichung (24), und mit $u$ und $K$ durch die Gleichungen (22) und (12) verknüpft sind, noch verhältnismäßig wenig gewonnen, und es bleibt als ein Hauptproblem der Theorie der Wärme-

Digitized by Google

strahlung die Aufgabe bestehen, die Größen $u_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu$ für die schwarze Strahlung im Vakuum, und dadurch nach (42) auch in jedem beliebigen Medium, als Funktionen von $\nu$ und $T$ zu bestimmen, oder mit anderen Worten: die Verteilung der Energie im Normalspektrum für jede beliebige Temperatur anzugeben. Ein wesentlicher Schritt zur Lösung dieser Aufgabe ist in dem von W. Wien aufgestellten sogenannten „Verschiebungsgesetz“[1] enthalten, dessen Bedeutung darin besteht, daß es die Funktionen $u_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu$ der beiden Argumente $\nu$ und $T$ auf eine Funktion eines einzigen Arguments zurückführt.

Den Ausgangspunkt des Wienschen Verschiebungsgesetzes bildet folgender Satz. Wenn die in einem vollständig evakuierten Hohlraum mit absolut reflektierenden Wänden enthaltene schwarze Strahlung adiabatisch und unendlich langsam komprimiert oder dilatiert wird, wie im § 68 beschrieben wurde, so behält die Strahlung, auch ohne daß ein Kohlestäubchen sich im Vakuum befindet, stets den Charakter der schwarzen Strahlung bei. Der Prozeß verläuft also auch im absoluten Vakuum genau so wie im § 68 berechnet wurde, und die dort als Vorsichtsmaßregel angewandte Einführung des Kohlestäubchens zeigt sich als überflüssig, allerdings nur in diesem speziellen Falle, nicht etwa auch in dem § 70 beschriebenen Falle.

Die Richtigkeit des ausgesprochenen Satzes ergibt sich aus folgendem. Man komprimiere den anfänglich mit schwarzer Strahlung erfüllten vollständig evakuierten Hohlzylinder adiabatisch und unendlich langsam auf einen endlichen Bruchteil seines ursprünglichen Volumens. Wäre nun, nach Vollendung der Kompression, die Strahlung nicht mehr schwarz, so bestände kein stabiles thermodynamisches Gleichgewicht der Strahlung (§ 51). Dann könnte man durch Einbringung eines Kohlestäubchens, dem im Vergleich zur Strahlungsenergie keine merkliche Körperwärme zukommt, bei konstantem Volumen und konstanter Gesamtenergie der Strahlung eine endliche Umwandlung, nämlich den Übergang zum absolut stabilen Strahlungs-

[1] W. Wien, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin vom 9. Febr. 1893, p. 55. Wied. Ann. **52**, p. 132, 1894. Vgl. ferner u. a.: M. Thiesen, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, **2**, p. 65, 1900. H. A. Lorentz, Akad. d. Wissensch. Amsterdam, 18. Mai 1901, p. 607. M. Abraham, Ann. d. Phys. **14**, p. 236, 1904.

zustand, und damit eine endliche Entropievermehrung des Systems herbeiführen. Diese Veränderung würde natürlich nur die spektrale Strahlungsdichte $u_\nu$ betreffen, während dagegen die gesamte Energiedichte $u$ konstant bleibt. Nachdem dies geschehen, könnte man, das Kohlestäubchen in dem Raume belassend, den Hohlzylinder wieder adiabatisch und unendlich langsam auf sein ursprüngliches Volumen vergrößern und hierauf das Kohlestäubchen entfernen. Dann hat das System einen Kreisprozeß durchgemacht, ohne daß irgendwelche äußere Veränderungen zurückgeblieben sind. Denn Wärme ist überhaupt weder zu- noch abgeleitet worden, und die auf die Kompression verwendete mechanische Arbeit ist bei der Ausdehnung genau wieder gewonnen worden; denn diese hängt, ebenso wie der Strahlungsdruck, nur von der Gesamtdichte $u$ der Strahlungsenergie, nicht von ihrer spektralen Verteilung ab. Infolgedessen ist nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik auch die gesamte Strahlungsenergie am Schluß wieder dieselbe wie am Anfang und daher auch die Temperatur der schwarzen Strahlung wieder die nämliche. Das Kohlestäubchen und seine Veränderungen zählt nicht mit; denn seine Energie und Entropie sind verschwindend klein gegen die betreffenden Größen des Systems. Der Prozeß ist also in allen Einzelheiten rückgängig gemacht, man kann ihn beliebig oft hintereinander wiederholen, ohne daß irgend eine dauernde Veränderung in der Natur eintritt. Dies widerspricht der oben gemachten Voraussetzung einer endlichen Entropievermehrung; denn eine solche läßt sich, wenn einmal eingetreten, auf keinerlei Weise vollständig rückgängig machen. Es kann also durch die Einbringung des Kohlestäubchens in den Strahlungsraum keine endliche Entropievermehrung herbeigeführt worden sein, sondern die Strahlung befand sich schon vorher und jederzeit im stabilen Gleichgewichtszustand.

**§ 72.** Damit das Wesentliche dieses wichtigen Beweises noch klarer hervortritt, sei auf eine analoge einigermaßen naheliegende Betrachtung hingewiesen. Ein Hohlraum, in dem sich anfänglich ein Dampf gerade im Zustand der Sättigung befindet, werde adiabatisch und unendlich langsam komprimiert.

„Dann verbleibt der Dampf bei beliebiger endlicher adiabatischer Kompression immer gerade im Zustand der Sättigung. Denn würde er z. B. bei der Kompression übersättigt werden,

Digitized by Google

so könnte man, nachdem die Kompression auf einen merklichen Bruchteil des ursprünglichen Volumens stattgefunden hat, durch Einbringung eines winzigen Flüssigkeitströpfchens, dem keine merkliche Masse und Wärmekapazität zukommt, bei konstantem Volumen und konstanter Gesamtenergie die Kondensation einer endlichen Menge Dampf, und damit den endlichen Übergang in einen stabileren Zustand, also eine endliche Entropievermehrung des Systems herbeiführen. Nachdem dies geschehen, könnte man das Volumen wieder adiabatisch und unendlich langsam vergrößern, bis alle Flüssigkeit verdampft ist, und dadurch den Prozeß vollständig rückgängig machen, was der angenommenen Entropievermehrung widerspricht."

Ein solches Beweisverfahren würde deshalb fehlerhaft sein, weil durch den beschriebenen Prozeß die eingetretene Veränderung keineswegs vollständig rückgängig gemacht ist. Denn da die bei der Kompression des übersättigten Dampfes aufgewendete mechanische Arbeit nicht gleich ist der bei der Ausdehnung des gesättigten Dampfes wiedergewonnenen, so entspricht einem bestimmten Volumen des Systems bei der Kompression eine andere Energie als bei der Ausdehnung, und deshalb kann auch das Volumen, bei dem alle Flüssigkeit gerade wieder verdampft ist, nicht gleich dem ursprünglichen Anfangsvolumen sein. Die gemutmaßte Analogie ist also hinfällig, und die oben in Anführungszeichen gesetzte Behauptung unrichtig.

**§ 73.** Wir wollen uns nun wieder den in § 68 beschriebenen reversibeln adiabatischen Prozeß mit der in dem evakuierten Hohlzylinder mit weißen Wänden und weißem Boden befindlichen schwarzen Strahlung ausgeführt denken, indem wir den aus absolut spiegelndem Metall bestehenden Kolben unendlich langsam herabsinken lassen, nur mit dem Unterschied, daß sich diesmal kein Kohlestäubchen in dem Zylinder befindet. Dann verläuft der Prozeß, wie wir jetzt wissen, genau so wie dort. Wir können uns aber nun, da jetzt überhaupt keine Emission und Absorption der Strahlung stattfindet, Rechenschaft geben von den Änderungen, welche die einzelnen Strahlenbündel des Systems an Farbe und Intensität erleiden. Solche Änderungen treten natürlich nur bei der Reflexion an dem bewegten Metallspiegel, nicht bei der Reflexion an den ruhenden Wänden und an dem ruhenden Boden des Zylinders ein.

Digitized by Google

Wenn der spiegelnde Kolben mit der konstanten unendlich kleinen Geschwindigkeit $v$ sich herabsenkt, so werden die ihn währenddem treffenden monochromatischen Strahlenbündel bei der Reflexion eine Änderung ihrer Farbe, ihrer Intensität und ihrer Richtung erleiden. Betrachten wir diese verschiedenen Einflüsse der Reihe nach hintereinander.[1]

**§ 74.** Zunächst fragen wir nach der Farbenänderung, die ein monochromatischer Strahl durch Reflexion an dem unendlich langsam bewegten Spiegel erleidet, und betrachten zu diesem Zweck erst den Fall eines in normaler Richtung, von unten nach oben, auf den Spiegel fallenden und daher auch in normaler Richtung, von oben nach unten, reflektierten Strahles. Die Ebene $A$ (Fig. 5) bedeute die Lage des Spiegels zur Zeit $t$, die Ebene $A'$ die zur Zeit $t + \delta t$, wobei die Entfernung $AA' = v \cdot \delta t$, wenn $v$ die Geschwindigkeit des Spiegels bedeutet. Denken wir uns nun durch das durchstrahlte Vakuum in gehöriger Entfernung vom Spiegel eine dem Spiegel parallele ruhende Ebene $B$ gelegt, und nennen wir $\lambda$ die Wellenlänge des auf den Spiegel treffenden, $\lambda'$ die Wellenlänge des vom Spiegel reflektierten Strahles, so liegen zur Zeit $t$ auf der Strecke $AB$ des durchstrahlten Vakuums $\frac{AB}{\lambda}$ Wellen des einfallenden, und $\frac{AB}{\lambda'}$ Wellen des reflektierten Strahles, was man sich etwa dadurch versinnlichen kann, daß man die elektrische Feldstärke in den verschiedenen Punkten je eines der beiden Strahlen zur Zeit $t$ sich in Form einer Sinuskurve aufgezeichnet denkt. Im ganzen liegen also zur Zeit $t$ in dem Zwischenraum zwischen $A$ und $B$

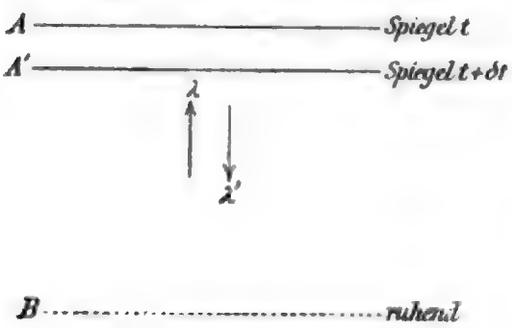


Fig. 5.

$$AB \cdot \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'}\right)$$

[1] Die allgemeine Lösung des Problems der Reflexion eines Strahlenbündels an einer bewegten absolut spiegelnden Fläche, auch bei beliebig großer Geschwindigkeit derselben, findet sich in der § 71 zitierten Abhandlung von M. Abraham. Vgl. auch desselben Autors Lehrbuch: Elektromagnetische Theorie der Strahlung, 1908 (Leipzig, B. G. Teubner).

Digitized by Google

Wellen, einfallender und reflektierter Strahl zusammengenommen. Da diese Anzahl sehr groß ist, so kommt es nicht darauf an, ob es eine ganze Zahl ist oder nicht.

Ebenso liegen zur Zeit $t + \delta t$, wenn sich der Spiegel in $A'$ befindet, in dem Zwischenraum zwischen $A'$ und $B$ im ganzen

$$A'B \cdot \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'}\right) \text{ Wellen.}$$

Die letzte Zahl wird kleiner sein als die erste, da in dem kleineren Zwischenraum $A'B$ eine geringere Anzahl Wellen von beiden Arten Platz finden, als vorher in dem größeren Zwischenraum $AB$. Der Rest der Wellen muß während der Zeit $\delta t$ aus dem Zwischenraum zwischen dem bewegten Spiegel und der ruhenden Ebene $B$ hinausgedrängt worden sein, und zwar durch die Ebene $B$ hindurch nach unten; denn auf andere Weise kann keine Welle aus dem betrachteten Raum verschwinden.

Nun gehen durch die ruhende Ebene $B$ in der Zeit $\delta t$ in der Richtung nach oben: $\nu \cdot \delta t$ Wellen, in der Richtung nach unten: $\nu' \cdot \delta t$ Wellen; folglich ist die Differenz:

$$(\nu' - \nu)\,\delta t = (AB - A'B) \cdot \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'}\right)$$

oder, da:

$$AB - A'B = v \cdot \delta t$$

und

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \qquad \lambda' = \frac{c}{\nu'}$$

$$\nu' = \frac{c + v}{c - v} \cdot \nu,$$

oder, da $v$ unendlich klein gegen $c$,

$$\nu' = \nu\left(1 + \frac{2v}{c}\right).$$

**§ 75.** Wenn die Strahlung nicht in normaler Richtung, sondern unter dem spitzen Einfallswinkel $\vartheta$ auf den Spiegel fällt, so kann man eine ganz ähnliche Betrachtung anstellen, nur mit dem Unterschied, daß dann der Schnittpunkt $A$ eines bestimmten ins Auge gefaßten Strahles $BA$ mit dem Spiegel zur Zeit $t$ eine andere Lage auf dem Spiegel hat als der Schnittpunkt $A'$ desselben Strahles mit dem Spiegel zur Zeit $t + \delta t$ (Fig. 6). Die Anzahl der Wellen, welche zur Zeit $t$ auf der Strecke $BA$ liegen, ist $\frac{BA}{\lambda}$. Ebenso ist zu der nämlichen

Digitized by Google

Zeit $t$ die Anzahl der Wellen auf der Strecke $AC$, welche die Entfernung des Punktes $A$ von einer im Vakuum ruhenden Wellenebene $CC'$ des reflektierten Strahles darstellt, $\frac{AC}{\lambda'}$. Im ganzen liegen also zur Zeit $t$ auf der Strecke $BAC$ des betrachteten Strahles

$$\frac{BA}{\lambda} + \frac{AC}{\lambda'}$$

Wellen. Hierbei sei noch bemerkt, daß der Reflexionswinkel $\vartheta'$ nicht genau gleich dem Einfallswinkel ist, sondern, wie sich durch eine einfache geometrische Überlegung auf Grund des Huygensschen Prinzips zeigen läßt, etwas kleiner. Die Differenz

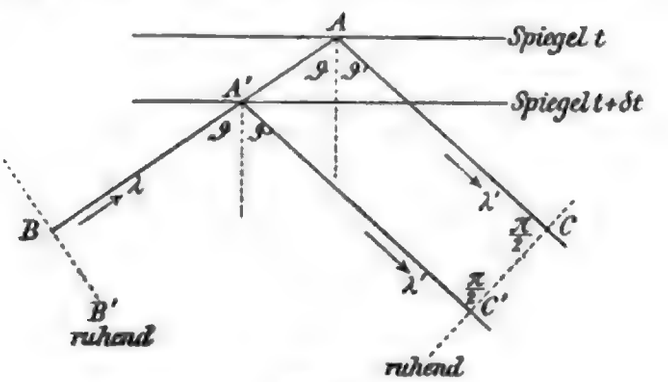



Fig. 6.

zwischen $\vartheta$ und $\vartheta'$ wird sich aber für unsere Berechnung als unwesentlich erweisen.

Ferner liegen zur Zeit $t + \delta t$, wenn der Spiegel durch $A'$ geht, auf der Strecke $BA'C'$

$$\frac{BA'}{\lambda} + \frac{A'C'}{\lambda'}$$

Wellen. Die letzte Zahl ist kleiner als die erste, und zwar muß die Differenz gleich der Anzahl der Wellen sein, welche während der Zeit $\delta t$ aus dem Raume, der durch die ruhende Ebene $BB'$ und durch die ruhende Ebene $CC'$ begrenzt wird, im ganzen hinausgedrängt worden sind.

Nun gehen durch die Ebene $BB'$ in der Zeit $\delta t$ in den Raum hinein $v \cdot \delta t$ Wellen, durch die Ebene $CC'$ aus dem Raum hinaus $v' \cdot \delta t$ Wellen. Folglich ist

$$(v' - v) \cdot \delta t = \left(\frac{BA}{\lambda} + \frac{AC}{\lambda'}\right) - \left(\frac{BA'}{\lambda} + \frac{A'C'}{\lambda'}\right).$$

Digitized by Google

Es ist aber:

$$BA - BA' = AA' = \frac{v \cdot \delta t}{\cos \vartheta}$$

$$AC - A'C' = AA' \cdot \cos(\vartheta + \vartheta')$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad \lambda' = \frac{c}{\nu'}.$$

Folglich: $$\nu' = \frac{c \cos \vartheta + v}{c \cos \vartheta - v \cos(\vartheta + \vartheta')} \cdot \nu.$$

Diese Beziehung gilt vollkommen genau für eine beliebig große Geschwindigkeit $v$ des bewegten Spiegels. Da nun in unserem Fall $v$ unendlich klein ist gegen $c$, so wird einfacher:

$$\nu' = \nu \cdot \left(1 + \frac{v}{c \cos \vartheta} \cdot [1 + \cos(\vartheta + \vartheta')]\right).$$

Die Differenz der Winkel $\vartheta$ und $\vartheta'$ ist jedenfalls von der Größenordnung $\frac{v}{c}$; daher kann man hier ohne merklichen Fehler $\vartheta'$ durch $\vartheta$ ersetzen, und erhält so:

$$\nu' = \nu \cdot \left(1 + \frac{2 v \cos \vartheta}{c}\right) \tag{83}$$

als Schwingungszahl des reflektierten Strahles für schiefe Inzidenz.

**§ 76.** Aus dem Vorstehenden erhellt, daß die Schwingungszahlen aller auf den bewegten Spiegel treffenden Strahlen durch die Reflexion vergrößert werden, wenn sich der Spiegel gegen die Strahlung bewegt, dagegen verkleinert werden, wenn der Spiegel sich in Richtung der auffallenden Strahlung bewegt ($v < o$). Dabei wird aber die gesamte auf den bewegten Spiegel fallende Strahlung einer bestimmten Schwingungszahl $\nu$ keineswegs wieder als monochromatische Strahlung reflektiert, sondern die Farbenänderung bei der Reflexion hängt wesentlich mit von dem Einfallswinkel $\vartheta$ ab. Daher kann man von einer bestimmten spektralen „Verschiebung" der Farbe nur bei einem einzelnen bestimmt gerichteten Strahlenbündel, dagegen bei der gesamten monochromatischen Strahlung höchstens von einer spektralen „Zersplitterung" reden. Die Farbenänderung ist am größten für normale Inzidenz, sie verschwindet ganz für streifende Inzidenz.

**§ 77.** Berechnen wir zweitens die Energieänderung, welche der bewegte Spiegel der auftreffenden Strahlung erteilt, und zwar gleich für den allgemeinen Fall der schiefen Inzidenz.

Digitized by Google

Ein monochromatisches unendlich dünnes unpolarisiertes Strahlenbündel, welches unter dem Einfallswinkel $\vartheta$ auf ein Flächenelement des Spiegels trifft, möge in der Zeit $\delta t$ die Energie $I \cdot \delta t$ auf den Spiegel fallen lassen. Dann beträgt die mechanische Druckkraft des Strahlenbündels normal auf den Spiegel nach Gleichung (64) bis auf verschwindend kleine Größen:

$$\mathfrak{F} = \frac{2 \cos \vartheta}{c} \cdot I$$

und die bei der Bewegung des Spiegels in der Zeit $\delta t$ von außen gegen die auftreffende Strahlung geleistete Arbeit ist mit demselben Grade der Annäherung:

$$\mathfrak{F} v \, \delta t = \frac{2 v \cos \vartheta}{c} \cdot I \delta t. \tag{84}$$

Nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie muß sich dieser Arbeitsbetrag in der Energie der reflektierten Strahlung wiederfinden. Daher besitzt das reflektierte Strahlenbündel eine größere Intensität als das auffallende, es liefert nämlich in der Zeit $\delta t$ die Energie:[1]

$$I \delta t + \mathfrak{F} v \, \delta t = I \left(1 + \frac{2 v \cos \vartheta}{c}\right) \delta t = I' \delta t. \tag{85}$$

Man kann also zusammenfassend sagen: Durch die Reflexion eines unter dem Einfallswinkel $\vartheta$ auftreffenden monochromatischen unpolarisierten Elementarstrahlenbündels an dem gegen die Strahlung mit der unendlich kleinen Geschwindigkeit $v$ bewegten Spiegel wird während der Zeit $\delta t$ die Strahlungsenergie $I \delta t$, deren Schwingungszahlen von $\nu$ bis $\nu + d\nu$ reichen, in die Strahlungsenergie $I' \delta t$ mit dem Schwingungsintervall $(\nu', \nu' + d\nu')$ verwandelt, wobei $I'$ durch (85), $\nu'$ durch (83) und dementsprechend $d\nu'$, die Spektralbreite des reflektierten Bündels, durch:

$$d\nu' = d\nu \left(1 + \frac{2 v \cos \vartheta}{c}\right) \tag{86}$$

[1] Es versteht sich, daß die durch die Bewegung des Spiegels verursachte Intensitätsänderung bei der Reflexion sich auch rein elektrodynamisch ableiten läßt, da ja die Elektrodynamik mit dem Energieprinzip in Übereinstimmung ist. Dieser Weg ist etwas umständlicher, dafür gewährt er aber einen tieferen Einblick in die Einzelheiten des Vorgangs der Reflexion.

Digitized by Google

gegeben ist. Ein Vergleich dieser Werte zeigt, daß

$$\frac{I'}{I} = \frac{\nu'}{\nu} = \frac{d\nu'}{d\nu}. \tag{87}$$

Der absolute Betrag der bei dieser Verwandlung verschwundenen Strahlungsenergie ist nach Gleichung (13):

$$I \cdot \delta t = 2\Re, d\sigma \cos\vartheta \, d\Omega \, d\nu \, \delta t \tag{88}$$

und daher der absolute Betrag der dabei neu entstandenen Strahlungsenergie nach (85):

$$I' \cdot \delta t = 2\Re, d\sigma \cos\vartheta \, d\Omega \, d\nu \left(1 + \frac{2v\cos\vartheta}{c}\right) \delta t. \tag{89}$$

In diesen beiden Ausdrücken wäre streng genommen noch eine unendlich kleine Korrektur anzubringen, da die durch die Gleichung (88) ausgedrückte Größe $I$ die Energiestrahlung auf ein ruhendes Flächenelement $d\sigma$ darstellt, während doch durch die Bewegung von $d\sigma$ gegen das auftreffende Strahlenbündel die auffallende Strahlung etwas vermehrt wird. Indessen können die entsprechenden Zusatzglieder hier ohne merklichen Fehler fortgelassen werden, weil die durch sie bedingte Korrektur nur darin bestehen würde, daß zu der hier berechneten Energieverwandlung noch eine verhältnismäßig unendlich kleine Energieverwandlung von ganz derselben Art hinzukäme, mit einer von zweiter Ordnung unendlich kleinen äußeren Arbeit.

**§ 78.** Was endlich die Richtungsänderungen betrifft, welche den auftreffenden Strahlen durch die Reflexion an dem bewegten Spiegel erteilt werden, so brauchen wir uns der Berechnung derselben hier gar nicht zu unterziehen. Denn wenn die Bewegung des Spiegels nur hinreichend langsam erfolgt, so werden alle Ungleichmäßigkeiten in der Richtung der Strahlung sogleich wieder durch die weitere Reflexion an den Gefäßwänden ausgeglichen werden. Wir können uns ja den ganzen Prozeß in sehr vielen kleinen Intervallen ausgeführt denken, in der Weise, daß der Kolben, nachdem er eine sehr kleine Wegstrecke mit unendlich kleiner Geschwindigkeit zurückgelegt hat, eine Zeitlang in Ruhe gehalten wird, und zwar so lange, bis alle etwa entstandenen Ungleichmäßigkeiten in den Strahlungsrichtungen durch die Reflexion an den weißen Wänden des Hohlzylinders wieder zum Verschwinden gebracht sind. Wenn man dies Verfahren genügend lange fortsetzt, so kann man die Kompression der

Strahlung bis zu einem beliebig kleinen Bruchteil des ursprünglichen Volumens fortsetzen, und dabei stets die Strahlung als nach allen Richtungen gleichmäßig betrachten. Dieser stetig wirkende Ausgleichungsprozeß betrifft natürlich nur die Verschiedenheit der Strahlungsrichtungen; denn Farben- und Intensitätsänderungen der Strahlung, die einmal eingetreten sind, wenn auch noch so minimaler Größe, können offenbar durch Reflexion an total reflektierenden ruhenden Wänden mit der Zeit niemals ausgeglichen werden, sondern bleiben konstant weiter bestehen.

**§ 79.** Mit Hilfe der gewonnenen Sätze sind wir nun imstande, für den Fall der unendlich langsamen adiabatischen Kompression des von gleichmäßiger Strahlung erfüllten vollkommen evakuierten Hohlzylinders die Änderung der Strahlungsdichte für jede einzelne Schwingungszahl zu berechnen. Wir fassen zu diesem Zwecke die Strahlung innerhalb eines bestimmten unendlich kleinen Intervalls von Schwingungszahlen, nämlich von $\nu$ bis $\nu + d\nu$, zur Zeit $t$ ins Auge, und fragen nach der Änderung, welche die gesamte Strahlungsenergie, die in dieses bestimmte unveränderliche Intervall fällt, während der Zeit $\delta t$ erleidet.

Zur Zeit $t$ ist diese Strahlungsenergie nach § 23 $V\mathfrak{u} \cdot d\nu$, zur Zeit $t + \delta t$ ist sie $\big(V\mathfrak{u} + \delta(V\mathfrak{u})\big) \cdot d\nu$, also die zu berechnende Änderung:

$$\delta(V\mathfrak{u}) \cdot d\nu. \tag{90}$$

Die monochromatische Strahlungsdichte $\mathfrak{u}$ ist hierbei als Funktion der beiden voneinander unabhängigen Variabeln $\nu$ und $t$ zu betrachten, deren Differentiale durch die Zeichen $d$ und $\delta$ unterschieden sind.

Die Änderung der monochromatischen Strahlungsenergie kommt lediglich bei der Reflexion an dem bewegten Spiegel, und zwar dadurch zustande, daß erstens gewisse Strahlen, welche zur Zeit $t$ dem Intervall $(\nu, d\nu)$ angehören, durch die bei der Reflexion erlittene Farbenänderung aus diesem Intervall austreten, und daß zweitens gewisse Strahlen, welche zur Zeit $t$ nicht dem Intervall $(\nu, d\nu)$ angehören, durch die bei der Reflexion erlittene Farbenänderung in dieses Intervall eintreten. Wir berechnen beide Einflüsse nacheinander. Die Berechnung wird wesentlich vereinfacht, wenn wir die Breite dieses Intervalls: $d\nu$ so klein nehmen, daß:

Digitized by Google

$$d\nu \text{ klein gegen } \frac{v}{c}\cdot\nu, \tag{91}$$

was deshalb möglich ist, weil $d\nu$ und $v$ gar nicht voneinander abhängen.

**§ 80.** Die Strahlen, welche zur Zeit $t$ dem Intervall $(\nu, d\nu)$ angehören und in der Zeit $\delta t$ infolge der Reflexion am bewegten Spiegel aus diesem Intervall austreten, sind einfach alle diejenigen, welche während der Zeit $\delta t$ den bewegten Spiegel treffen. Denn die Farbenänderung, die ein solcher Strahl erleidet, ist nach (83) und (91) groß gegen die Breite $d\nu$ des ganzen Intervalls. Wir haben hier also nur die Energie zu berechnen, welche während der Zeit $\delta t$ durch die Strahlen des Intervalls $(\nu, d\nu)$ auf den Spiegel geworfen wird.

Für ein Elementarstrahlenbündel, das unter dem Einfallswinkel $\vartheta$ auf das Element $d\sigma$ der Spiegelfläche fällt, ist diese Energie nach (88) und (5):

$$I\,\delta t = 2\Re_\nu\, d\sigma\cos\vartheta\; d\Omega\, d\nu\,\delta t = 2\Re_\nu\, d\sigma\sin\vartheta\cos\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\nu\,\delta t,$$

also für die gesamte monochromatische Strahlung, die auf die ganze Spiegelfläche $F$ auffällt, durch Integration über $\varphi$ von 0 bis $2\pi$, über $\vartheta$ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$, und über $d\sigma$ von 0 bis $F$:

$$2\pi F\,\Re_\nu\, d\nu\,\delta t. \tag{92}$$

Diese Strahlungsenergie tritt also während der Zeit $\delta t$ aus dem betrachteten Schwingungszahlintervall $(\nu, d\nu)$ heraus.

**§ 81.** Bei der Berechnung derjenigen Strahlungsenergie, welche während der Zeit $\delta t$ durch die Reflexion an dem bewegten Spiegel in das Intervall $(\nu, d\nu)$ eintritt, müssen wir die unter verschiedenen Einfallswinkeln auf den Spiegel treffenden Strahlen gesondert betrachten. Da bei positivem $v$ die Schwingungszahl durch die Reflexion vergrößert wird, so besitzen die hier zu betrachtenden Strahlen zur Zeit $t$ eine Schwingungszahl $\nu_1 < \nu$. Nehmen wir nun zur Zeit $t$ ein monochromatisches Strahlenbündel vom Schwingungsintervall $(\nu_1, d\nu_1)$, welches unter dem Einfallswinkel $\vartheta$ auf den Spiegel trifft, so wird es durch die Reflexion immer und nur dann in das Intervall $(\nu, d\nu)$ eintreten, wenn

$$\nu = \nu_1\left(1 + \frac{2v\cos\vartheta}{c}\right) \quad \text{und} \quad d\nu = d\nu_1\left(1 + \frac{2v\cos\vartheta}{c}\right).$$

Digitized by Google

Diese Beziehungen ergeben sich, wenn man in die Gleichungen (83) und (86) an die Stelle von $\nu$ und $\nu'$, der Schwingungszahlen vor der Reflexion und nach der Reflexion, beziehungsweise $\nu_1$ und $\nu$ setzt.

Die Energie, welche dieses Strahlenbündel während der Zeit $\delta t$ in das Intervall $(\nu, d\nu)$ hineinbringt, ergibt sich aus (89), wenn man darin ebenfalls $\nu_1$ an die Stelle von $\nu$ setzt, zu:

$$2\,\mathfrak{K}_{\nu_1}\,d\sigma\cos\vartheta\,d\Omega\,d\nu_1\left(1+\frac{2v\cos\vartheta}{c}\right)\delta t = 2\,\mathfrak{K}_{\nu_1}\,d\sigma\cos\vartheta\,d\Omega\,d\nu\,\delta t.$$

Nun ist:

$$\mathfrak{K}_{\nu_1} = \mathfrak{K}_{\nu} + (\nu_1 - \nu)\cdot\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\nu} + \ldots,$$

wobei wir voraussetzen, daß $\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\nu}$ endlich ist. Also bis auf unendlich kleine Größen höherer Ordnung:

$$\mathfrak{K}_{\nu_1} = \mathfrak{K}_{\nu} - \frac{2\nu v\cos\vartheta}{c}\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\nu}.$$

Dadurch wird die gesuchte Energie:

$$2\,d\sigma\left(\mathfrak{K}_{\nu} - \frac{2\nu v\cos\vartheta}{c}\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\nu}\right)\sin\vartheta\cos\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi\,d\nu\,\delta t,$$

und durch Integration dieses Ausdrucks über $d\sigma$, $\varphi$ und $\vartheta$, wie oben, ergibt sich die gesamte Strahlungsenergie, welche während der Zeit $\delta t$ in das Schwingungszahlintervall $(\nu, d\nu)$ neu eintritt:

$$2\pi F\left(\mathfrak{K}_{\nu} - \frac{4}{3}\frac{\nu v}{c}\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\nu}\right)d\nu\,\delta t. \tag{93}$$

**§ 82.** Die Differenz der Ausdrücke (93) und (92) ergibt die gesamte Änderung (90), also:

$$-\frac{8\pi}{3}F\frac{\nu v}{c}\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\nu}\delta t = \delta(V\mathfrak{u})$$

oder nach (24):

$$-\frac{1}{3}Fvv\frac{\partial\mathfrak{u}}{\partial\nu}\delta t = \delta(V\mathfrak{u})$$

oder endlich, da $Fv\,\delta t$ gleich ist der Abnahme des Volumens $V$:

$$\frac{1}{3}\nu\frac{\partial\mathfrak{u}}{\partial\nu}\delta V = \delta(V\mathfrak{u}) = \mathfrak{u}\,\delta V + V\,\delta\mathfrak{u}, \tag{94}$$

woraus folgt:

$$\delta\mathfrak{u} = \left(\frac{\nu}{3}\frac{\partial\mathfrak{u}}{\partial\nu} - \mathfrak{u}\right)\cdot\frac{\delta V}{V}. \tag{95}$$

Diese Gleichung ergibt die bei einer unendlich langsamen adiabatischen Kompression der Strahlung eintretende Änderung der

Digitized by Google

räumlichen Energiedichte irgend einer bestimmten Schwingungszahl $\nu$. Sie gilt übrigens, wie die Art ihrer Ableitung zeigt, nicht allein für schwarze Strahlung, sondern für eine Strahlung von anfänglich ganz beliebiger Energieverteilung.

Da die während der Zeit $\delta t$ im Strahlungszustand eintretenden Änderungen der unendlich kleinen Geschwindigkeit $v$ proportional sind und mit deren Vorzeichen sich umkehren, so gilt die Gleichung für jedes Vorzeichen von $\delta V$, der Vorgang ist also reversibel.

**§ 83.** Bevor wir zur allgemeinen Integration der Gleichung (95) schreiten, wollen wir sie einer naheliegenden Prüfung unterziehen. Nach dem Energieprinzip muß nämlich die bei der adiabatischen Kompression eintretende Änderung der gesamten Strahlungsenergie:

$$U = V \cdot u = V \cdot \int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu$$

gleich sein der bei der Kompression von außen gegen den Strahlungsdruck geleisteten Arbeit:

$$-p\,\delta V = -\frac{u}{3}\,\delta V = -\frac{\delta V}{3}\int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu. \qquad (96)$$

Nun ergibt sich mit Benutzung von (94) für die Änderung der Gesamtenergie:

$$\delta U = \int_0^\infty d\nu \cdot \delta(V\mathfrak{u}) = \frac{\delta V}{3} \cdot \int_0^\infty \nu \frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial \nu}\, d\nu$$

oder durch partielle Integration:

$$\delta U = \frac{\delta V}{3} \cdot \left( [\nu \mathfrak{u}]_0^\infty - \int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu \right)$$

und dieser Ausdruck ist in der Tat mit (96) identisch, da das Produkt $\nu\mathfrak{u}$ sowohl für $\nu = 0$ als auch für $\nu = \infty$ verschwindet. Letzteres könnte einen Augenblick zweifelhaft erscheinen; man ersieht aber leicht, daß, wenn $\nu\mathfrak{u}$ für $\nu = \infty$ einen von Null verschiedenen Wert annähme, dann das Integral von $\mathfrak{u}$ nach $\nu$, von 0 bis $\infty$ genommen, keinen endlichen Wert besitzen könnte, was doch sicher der Fall ist.



Digitized by Google

**§ 84.** Wir haben schon oben in § 79 hervorgehoben, daß u als Funktion zweier unabhängiger Variabeln anzusehen ist, von denen wir als erste die Schwingungszahl $\nu$, als zweite die Zeit $t$ genommen haben. Da nun die Zeit $t$ in der Gleichung (95) explicite gar nicht vorkommt, so ist es sachgemäßer, als zweite unabhängige Variable statt $t$ direkt das Volumen $V$ einzuführen, welches ja von $t$ allein abhängig ist. Dann schreibt sich die Gleichung (95) folgendermaßen als partielle Differentialgleichung:

$$V\frac{\partial u}{\partial V} = \frac{\nu}{3}\frac{\partial u}{\partial \nu} - u, \tag{97}$$

aus welcher u, wenn es für ein bestimmtes $V$ als Funktion von $\nu$ bekannt ist, für alle anderen Werte von $V$ als Funktion von $\nu$ berechnet werden kann. Das allgemeine Integral dieser Differentialgleichung lautet, wie man sich leicht durch nachträgliche Substitution überzeugen kann:

$$u = \frac{1}{V}\varphi(\nu^3 V), \tag{98}$$

wobei $\varphi$ eine beliebige Funktion eines einzigen Arguments $\nu^3 V$ bedeutet. Statt dessen kann man auch schreiben, indem man $\nu^3 V \cdot \varphi(\nu^3 V)$ statt $\varphi(\nu^3 V)$ einsetzt:

$$u = \nu^3 \varphi(\nu^3 V). \tag{99}$$

Jede der beiden letzten Gleichungen ist der allgemeine Ausdruck des Wienschen Verschiebungsgesetzes.

Wenn also für ein bestimmtes gegebenes Volumen $V$ die spektrale Energieverteilung, d. h. u als Funktion von $\nu$, bekannt ist, so läßt sich daraus die Abhängigkeit der Funktion $\varphi$ von ihrem Argument ableiten, und dadurch ergibt sich dann unmittelbar die Energieverteilung für jedes beliebige andere Volumen $V'$, in welches die den Hohlzylinder erfüllende Strahlung durch einen reversibeln adiabatischen Prozeß gebracht wird.

**§ 84a.** Die neue Energieverteilung läßt sich in folgender Weise charakterisieren. Bezeichnen wir alle auf den neuen Zustand bezüglichen Größen durch einen beigefügten Strich, so haben wir außer der Gleichung (99) noch die folgende:

$$u' = \nu'^3 \cdot \varphi(\nu'^3 V').$$

Setzen wir also:

$$\nu'^3 V' = \nu^3 V, \tag{99a}$$

Digitized by Google

so ist auch: $\frac{u'}{\nu'^3} = \frac{u}{\nu^3}$ und $u' V' = u V$; (99b)

d. h. ordnen wir jeder Schwingungszahl $\nu$ im ursprünglichen Zustand diejenige Schwingungszahl $\nu'$ im neuen Zustand zu, die sich zu $\nu$ umgekehrt wie die Kubikwurzeln der bezüglichen Volumina verhält, so stehen die entsprechenden Energiedichten $u'$ und $u$ im umgekehrten Verhältnis der Volumina.

Eine noch anschaulichere Fassung gewinnen diese Beziehungen, wenn wir schreiben:

$$\frac{V'}{\lambda'^3} = \frac{V}{\lambda^3}.$$

Dies ist die Anzahl der der Schwingungszahl $\nu$ entsprechenden Wellenlängenkuben, welche in dem Volumen der Strahlung enthalten sind. Ferner bedeutet $u \cdot d\nu \cdot V = U\, d\nu$ die in dem Volumen $V$ enthaltene Strahlungsenergie zwischen den Schwingungszahlen $\nu$ und $\nu + d\nu$. Da aber nach (99a):

$$\sqrt[3]{V'} \cdot d\nu' = \sqrt[3]{V} \cdot d\nu, \qquad \text{oder} \qquad \frac{d\nu'}{\nu'} = \frac{d\nu}{\nu} \qquad (99c)$$

so gilt nach (99b):

$$\frac{U'\, d\nu'}{\nu'} = \frac{U\, d\nu}{\nu}.$$

D. h. zusammengefaßt: Bei unendlich langsamer reversibler adiabatischer Volumenänderung einer nach allen Richtungen gleichmäßigen Hohlraumstrahlung verändern sich die Schwingungszahlen so, daß die im ganzen Volumen enthaltene Anzahl von Wellenlängenkuben einer jeden Schwingungszahl ungeändert bleibt, und die Strahlungsenergie eines jeden unendlich kleinen Spektralintervalls verändert sich im Verhältnis der Schwingungszahl.

Diese Sätze gelten für jede beliebige ursprüngliche Energieverteilung; daher bleibt z. B. eine ursprünglich monochromatische Strahlung bei dem beschriebenen Vorgang stets monochromatisch, indem ihre Farbe sich in der angegebenen Weise ändert.

**§ 85.** Nun führen wir, zu dem Gedankengang des § 73 zurückkehrend, die Voraussetzung ein, daß am Anfang die spektrale Energieverteilung die normale, der schwarzen Strahlung entsprechende ist. Dann behält nach dem damals bewiesenen Satze die Strahlung bei der reversibeln adiabatischen Volumenänderung diese Eigenschaft unverändert bei, und es gelten für den Prozeß alle in § 68 abgeleiteten Gesetzmäßig-



Digitized by Google

keiten. Die Strahlung besitzt also dann in jedem Zustand eine bestimmte Temperatur $T$, welche mit dem Volumen $V$ durch die dort abgeleitete Gleichung:

$$T^3 \cdot V = \text{const} = T'^3 V'^3 \tag{100}$$

zusammenhängt. Daher kann man nun die Gleichung (99) auch so schreiben:

$$\mathfrak{u} = \nu^3 \varphi\left(\frac{\nu^3}{T^3}\right)$$

oder auch:

$$\mathfrak{u} = \nu^3 \varphi\left(\frac{T}{\nu}\right).$$

Ist also für eine einzige Temperatur die spektrale Energieverteilung der schwarzen Strahlung, d. h. $\mathfrak{u}$ als Funktion von $\nu$, bekannt, so ergibt sich daraus die Abhängigkeit der Funktion $\varphi$ von ihrem Argument, und dadurch die spektrale Energieverteilung für jede andere Temperatur.

Nimmt man noch den in § 47 bewiesenen Satz hinzu, daß bei der schwarzen Strahlung einer bestimmten Temperatur das Produkt $\mathfrak{u} q^3$ für alle Medien den nämlichen Wert hat, so kann man auch schreiben:

$$\mathfrak{u} = \frac{\nu^3}{c^3} F\left(\frac{T}{\nu}\right), \tag{101}$$

wo nun die Funktion $F$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nicht mehr enthält.

**§ 86.** Für die gesamte räumliche Strahlungsdichte der schwarzen Strahlung im Vakuum ergibt sich:

$$u = \int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu = \frac{1}{c^3} \int_0^\infty \nu^3 F\left(\frac{T}{\nu}\right) d\nu \tag{102}$$

oder, wenn man statt $\nu$ die Größe $\frac{T}{\nu} = x$ als Integrationsvariable einführt:

$$u = \frac{T^4}{c^3} \int_0^\infty \frac{F(x)}{x^5}\, dx. \tag{103}$$

Setzt man die absolute Konstante:

$$\frac{1}{c^3} \int_0^\infty \frac{F(x)}{x^5}\, dx = a, \tag{104}$$

so kehrt man damit zu der in Gleichung (75) ausgesprochenen Form des STEFAN-BOLTZMANNschen Strahlungsgesetzes zurück.

Digitized by Google

**§ 87.** Kombinieren wir die Gleichung (100) mit der Gleichung (99a), so ergibt sich:

$$\frac{\nu'}{T'} = \frac{\nu}{T}. \tag{105}$$

Dadurch nehmen die am Schluß des § 84a abgeleiteten Sätze die folgende Form an: Bei unendlich langsamer reversibler adiabatischer Volumenänderung einer schwarzen Hohlraumstrahlung verändert sich die Temperatur $T$ umgekehrt wie die Kubikwurzel des Volumens $V$, die Schwingungszahlen $\nu$ verändern sich proportional der Temperatur, und in gleichem Maße verändert sich die Strahlungsenergie $U\, d\nu$ eines unendlich kleinen Spektralintervalls. Die gesamte Strahlungsenergie $U$, als Summe der Energien aller Spektralintervalle, verändert sich daher ebenfalls proportional der Temperatur, in Übereinstimmung mit der schon am Schluß des § 68 gezogenen Folgerung, während die räumliche Strahlungsdichte $u = \frac{U}{V}$ sich proportional der vierten Potenz der Temperatur ändert, entsprechend dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz.

**§ 88.** Wie für die räumliche Strahlungsdichte u, so läßt sich das Wiensche Verschiebungsgesetz auch für die spezifische Strahlungsintensität $\mathfrak{R}_\nu$ eines geradlinig polarisierten monochromatischen Strahles aussprechen, und lautet nach (24) in dieser Form für schwarze Strahlung:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} F\left(\frac{T}{\nu}\right). \tag{106}$$

Bezieht man die Strahlungsintensität, wie es in der Experimentalphysik meistens geschieht, statt auf Schwingungszahlen $\nu$, auf die Wellenlänge $\lambda$, setzt also nach (16):

$$E_\lambda = \frac{c \cdot \mathfrak{R}_\nu}{\lambda^2},$$

so nimmt die letzte Gleichung die Form an:

$$E_\lambda = \frac{c^2}{\lambda^5} \cdot F\left(\frac{\lambda T}{c}\right). \tag{107}$$

Diese Form des Wienschen Verschiebungsgesetzes hat meistens den Ausgangspunkt zur experimentellen Prüfung gebildet, welche in allen Fällen zu einer merklichen Bestätigung des Gesetzes geführt hat.[1]

[1] z. B. F. Paschen, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin, p. 405 u. 959, 1899. O. Lummer und E. Pringsheim, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **1**, p. 23 u. 215, 1899. Ann. d. Phys. **6**, p. 192, 1901.

Digitized by Google

**§ 89.** Da $E_\lambda$ sowohl für $\lambda = 0$ als auch für $\lambda = \infty$ verschwindet, so besitzt $E_\lambda$ in bezug auf $\lambda$ ein Maximum, welches sich aus der Gleichung ergibt:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = 0 = -\frac{5}{\lambda^6} F\left(\frac{\lambda T}{c}\right) + \frac{1}{\lambda^5}\frac{T}{c} \dot{F}\left(\frac{\lambda T}{c}\right),$$

wobei $\dot{F}$ den Differentialquotienten von $F$ nach seinem Argument bedeutet. Oder:

$$\frac{\lambda T}{c} \dot{F}\left(\frac{\lambda T}{c}\right) - 5 F\left(\frac{\lambda T}{c}\right) = 0. \tag{108}$$

Diese Gleichung ergibt für das Argument $\frac{\lambda T}{c}$ einen ganz bestimmten Wert, so daß für die Wellenlänge $\lambda_m$ des Maximums der Strahlungsintensität $E_\lambda$ die Beziehung gilt:

$$\lambda_m T = b. \tag{109}$$

Das Strahlungsmaximum verschiebt sich also bei Erhöhung der Temperatur nach der Seite der kürzeren Wellenlängen.

Der Zahlenwert der Konstante $b$ ist von Lummer und Pringsheim[1] gemessen worden zu:

$$b = 0{,}294 \text{ cm} \cdot \text{grad}. \tag{110}$$

Paschen[2] hat einen etwas kleineren Wert gefunden, etwa 0,292.

Es sei hier übrigens noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, daß nach § 19 das Maximum von $E_\lambda$ keineswegs auf dieselbe Stelle im Spektrum fällt wie das Maximum von $\mathfrak{K}_\nu$, und daß daher die Bedeutung der Konstante $b$ wesentlich mit dadurch bedingt ist, daß die Intensität der monochromatischen Strahlung auf Wellenlängen und nicht auf Schwingungszahlen bezogen wird.

**§ 90.** Auch der Betrag des Maximums von $E_\lambda$ ergibt sich aus (107), wenn man darin $\lambda = \lambda_m$ einsetzt. Dann erhält man unter Berücksichtigung von (109):

$$E_{max} = \text{const} \cdot T^5, \tag{111}$$

d. h. der Betrag des Strahlungsmaximums im Spektrum der schwarzen Strahlung ist proportional der fünften Potenz der absoluten Temperatur.

Würde man die Intensität der monochromatischen Strahlung nicht durch $E_\lambda$, sondern durch $\mathfrak{K}_\nu$ messen, so erhielte man für

[1] O. Lummer und E. Pringsheim, a. a. O.

[2] F. Paschen, Ann. d. Phys. **6**, p. 657, 1901.

Digitized by Google

den Betrag des Strahlungsmaximums ein ganz anderes Gesetz, nämlich:

$$\mathfrak{R}_{max} = \text{const} \cdot T^3. \tag{112}$$

## Viertes Kapitel. Strahlung von beliebiger spektraler Energieverteilung. Entropie und Temperatur monochromatischer Strahlung.

**§ 91.** Wir hatten, von § 85 an, das WIENsche Verschiebungsgesetz nur auf den Fall der schwarzen Strahlung angewendet; dasselbe besitzt aber eine noch viel allgemeinere Bedeutung. Denn die Gleichung (95) gibt, wie schon dort bemerkt wurde, für jede beliebige anfängliche spektrale Verteilung der im evakuierten Hohlraum befindlichen nach allen Richtungen gleichmäßigen Energiestrahlung die Änderung dieser Energieverteilung bei einer reversibeln adiabatischen Änderung des Gesamtvolumens. Jeder durch einen derartigen Prozeß herbeigeführte Strahlungszustand ist vollkommen stationär und kann unbegrenzte Zeiten lang fortbestehen, allerdings nur unter der Bedingung, daß keine Spur emittierender und absorbierender Substanz in dem Strahlungsraum vorhanden ist. Denn sonst würde sich nach § 51 durch den auslösenden Einfluß der Substanz mit der Zeit die Energieverteilung auf irreversible Weise, d. h. unter Vermehrung der Gesamtentropie, in die stabile, der schwarzen Strahlung entsprechende Verteilung verwandeln.

Der Unterschied dieses allgemeineren Falles gegen den im vorigen Kapitel zuletzt behandelten speziellen ist der, daß man hier nicht mehr, wie bei der schwarzen Strahlung, von einer bestimmten Temperatur der Strahlung reden kann. Wohl aber besitzt, da der zweite Hauptsatz der Thermodynamik als allgemein gültig vorausgesetzt wird, die Strahlung, wie überhaupt jedes in einem bestimmten Zustand befindliche physikalische System, eine bestimmte Entropie $S = V \cdot s$, und diese Entropie setzt sich, da die einzelnen Strahlengattungen unabhängig voneinander sind, durch Addition aus den Entropien der monochromatischen Strahlungen zusammen, also:

$$s = \int_0^\infty \mathfrak{s}\, d\nu, \qquad S = V \cdot \int_0^\infty \mathfrak{s}\, d\nu, \tag{113}$$

wobei $\mathfrak{s}\,dv$ die Entropie der in der Volumeneinheit enthaltenen Strahlung zwischen den Schwingungszahlen $\nu$ und $\nu + d\nu$ bezeichnet. $\mathfrak{s}$ ist eine bestimmte Funktion der beiden unabhängigen Variabeln $\nu$ und u, und wird im folgenden stets als solche behandelt werden.

**§ 92.** Würde der analytische Ausdruck der Funktion $\mathfrak{s}$ bekannt sein, so könnte man daraus unmittelbar das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum ableiten; denn unter allen spektralen Energieverteilungen ist ja die normale, oder die der schwarzen Strahlung, dadurch ausgezeichnet, daß sie das Maximum der Strahlungsentropie $S$ aufweist.

Nehmen wir also einmal $\mathfrak{s}$ als bekannte Funktion von $\nu$ und u an, so ergibt sich als Bedingung der schwarzen Strahlung:

$$\delta S = 0 \tag{114}$$

für alle beliebigen Variationen der Energieverteilung, welche bei konstantem Gesamtvolumen $V$ und konstanter Gesamtenergie $U$ der Strahlung möglich sind. Die Variation der Energieverteilung denken wir uns dadurch charakterisiert, daß die Energie u jeder einzelnen bestimmten Schwingungszahl $\nu$ eine unendlich kleine Änderung $\delta$u erleidet. Dann haben wir als feste Bedingungen:

$$\delta V = 0 \quad \text{und} \quad \int_0^\infty \delta \mathrm{u} \cdot d\nu = 0. \tag{115}$$

Die Änderungen $d$ und $\delta$ sind natürlich ganz unabhängig voneinander.

Nun ist nach (114) und (113), da $\delta V = 0$:

$$\int_0^\infty \delta \mathfrak{s} \cdot d\nu = 0$$

oder, da $\nu$ unvariiert bleibt:

$$\int_0^\infty \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathrm{u}} \delta \mathrm{u} \cdot d\nu = 0,$$

und die Gültigkeit dieser Gleichung für alle beliebigen Werte von $\delta$u erfordert mit Rücksicht auf (115), daß

$$\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial \mathrm{u}} = \text{const} \tag{116}$$

für alle verschiedenen Schwingungszahlen. Diese Gleichung

Digitized by Google

spricht das Gesetz der Energieverteilung bei der schwarzen Strahlung aus.

**§ 93.** Die Konstante der Gleichung (116) steht in einfachem Zusammenhang mit der Temperatur der schwarzen Strahlung. Denn wenn die schwarze Strahlung bei konstantem Volumen $V$ durch Zuleitung einer gewissen Wärmemenge eine unendlich kleine Energieänderung $\delta U$ erfährt, so ist nach (73) die Änderung ihrer Entropie:

$$\delta S = \frac{\delta U}{T}.$$

Nun ist aber nach (113) und (116):

$$\delta S = V\int_0^\infty \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial u}\,\delta u\,d\nu = \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial u}\,V\int_0^\infty \delta u\,d\nu = \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial u}\cdot\delta U,$$

folglich ist:

$$\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial u} = \frac{1}{T}, \tag{117}$$

und die obige Größe, welche bei der schwarzen Strahlung als für alle Schwingungszahlen gleich gefunden wurde, erweist sich als die reziproke Temperatur der schwarzen Strahlung.

Durch diesen Satz erhält der Begriff der Temperatur eine Bedeutung auch für Strahlungen von ganz beliebiger Energieverteilung. Denn da $\mathfrak{s}$ nur von u und $\nu$ abhängt, so besitzt jede nach allen Richtungen gleichmäßige monochromatische Strahlung, welche eine bestimmte Energiedichte u hat, auch eine ganz bestimmte, durch (117) gegebene Temperatur, und unter allen denkbaren Energieverteilungen ist die normale dadurch charakterisiert, daß die Strahlungen aller Schwingungszahlen die nämliche Temperatur haben.

Jede Änderung der Energieverteilung besteht in einem Energieübergang von einer monochromatischen Strahlung auf eine andere, und je nachdem die Temperatur der ersten oder die der zweiten Strahlung höher ist, bedingt der Energieübergang eine Vermehrung oder eine Verminderung der Gesamtentropie, ist also in der Natur ohne Kompensation möglich oder nicht ohne Kompensation möglich, gerade wie das bei dem Wärmeübergang zwischen zwei verschieden temperierten Körpern zutrifft.

**§ 94.** Wir wollen nun sehen, was das WIENsche Verschiebungsgesetz über die Abhängigkeit der Größe $\mathfrak{s}$ von den Variabeln u und $\nu$ aussagt. Aus der Gleichung (101) folgt, wenn man sie nach $T$ auflöst und dafür den in (117) gegebenen Wert einsetzt:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\nu} F\left(\frac{c^3 u}{\nu^3}\right) = \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial u}, \tag{118}$$

wo $F$ wieder eine gewisse Funktion eines einzigen Arguments darstellt, deren Konstante die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $c$ nicht enthalten. Nach dem Argument integriert ergibt dies bei analoger Bezeichnung:

$$\mathfrak{s} = \frac{\nu^4}{c^3} F_1\left(\frac{c^3 u}{\nu^3}\right). \tag{119}$$

In dieser Form besitzt das WIENsche Verschiebungsgesetz für jede monochromatische Strahlung einzeln, und dadurch auch für Strahlungen von beliebiger Energieverteilung, Bedeutung.

**§ 95.** Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik muß die Gesamtentropie einer Strahlung von ganz beliebiger Energieverteilung bei reversibler adiabatischer Kompression konstant bleiben. Den direkten Nachweis dieses Satzes können wir jetzt in der Tat auf Grund der Gleichung (119) führen. Es ist nämlich für einen solchen Vorgang nach Gleichung (113):

$$\begin{aligned} \delta S &= \int_0^\infty d\nu (V \delta \mathfrak{s} + \mathfrak{s} \delta V) \\ &= \int_0^\infty d\nu \left( V \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial u} \delta u + \mathfrak{s} \delta V \right). \end{aligned} \tag{120}$$

Dabei ist $\mathfrak{s}$, wie stets, als Funktion von u und $\nu$ zu betrachten, und $\delta \nu = 0$.

Nun gilt für eine reversible adiabatische Zustandsänderung die Beziehung (95), aus welcher wir den Wert von $\delta u$ entnehmen, so daß sich ergibt:

$$\delta S = \delta V \cdot \int_0^\infty d\nu \left\{ \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial u} \left( \frac{\nu}{3} \frac{du}{d\nu} - u \right) + \mathfrak{s} \right\}.$$

Dabei bezieht sich der Differentialquotient von u nach $\nu$ auf die in beliebiger Weise von vornherein gegebene spektrale Energieverteilung der Strahlung, er ist daher, im Gegensatz zu den partiellen Differentialquotienten, mit dem Buchstaben $d$ bezeichnet.

Digitized by Google

Nun ist das vollständige Differential:

$$\frac{d\,\mathfrak{s}}{d\,\nu} = \frac{\partial\,\mathfrak{s}}{\partial\,\mathfrak{u}}\frac{d\,\mathfrak{u}}{d\,\nu} + \frac{\partial\,\mathfrak{s}}{\partial\,\nu},$$

folglich, durch Substitution:

$$\delta S = \delta V \cdot \int_0^\infty d\nu \left\{\frac{\nu}{3}\left(\frac{d\,\mathfrak{s}}{d\,\nu} - \frac{\partial\,\mathfrak{s}}{\partial\,\nu}\right) - \mathfrak{u}\frac{\partial\,\mathfrak{s}}{\partial\,\mathfrak{u}} + \mathfrak{s}\right\} \tag{121}$$

Aus Gleichung (119) folgt aber durch Differentiation:

$$\frac{\partial\,\mathfrak{s}}{\partial\,\mathfrak{u}} = \frac{1}{\nu}F'\left(\frac{c^3\,\mathfrak{u}}{\nu^3}\right) \quad \text{und} \quad \frac{\partial\,\mathfrak{s}}{\partial\,\nu} = \frac{2\,\nu}{c^3}F\left(\frac{c^3\,\mathfrak{u}}{\nu^3}\right) - \frac{3\,\mathfrak{u}}{\nu^2}F'\left(\frac{c^3\,\mathfrak{u}}{\nu^3}\right). \tag{122}$$

Mithin: $$\nu\frac{\partial\,\mathfrak{s}}{\partial\,\nu} = 2\mathfrak{s} - 3\mathfrak{u}\frac{\partial\,\mathfrak{s}}{\partial\,\mathfrak{u}}. \tag{123}$$

Dies in (121) eingesetzt, ergibt:

$$\delta S = \delta V \cdot \int_0^\infty d\nu \left(\frac{\nu}{3}\frac{d\,\mathfrak{s}}{d\,\nu} + \frac{1}{3}\mathfrak{s}\right) \tag{124}$$

oder: $$\delta S = \frac{\delta V}{3} \cdot [\nu\,\mathfrak{s}]_0^\infty = 0,$$

wie es sein muß. Daß das Produkt $\nu\,\mathfrak{s}$ auch für $\nu = \infty$ verschwindet, läßt sich ebenso wie in § 83 bei dem Produkte $\nu\,\mathfrak{u}$ beweisen.

**§ 96.** Mittels der Gleichungen (118) und (119) kann man den Gesetzen der reversiblen adiabatischen Kompression eine anschauliche Fassung geben, welche zugleich eine Verallgemeinerung und eine Ergänzung der in § 87 für die schwarze Strahlung ausgesprochenen Sätze bildet. Aus (118) und (99b) folgt nämlich wieder (105). Daher behalten die im § 87 für die Veränderung der Schwingungszahl, der Temperatur, der monochromatischen Strahlungsenergie abgeleiteten Sätze ihre Gültigkeit auch für eine Strahlung von ursprünglich beliebiger Energieverteilung. Der einzige Unterschied gegenüber der schwarzen Strahlung besteht darin, daß jetzt die Temperatur für jede Schwingungszahl eine besondere ist.

Ferner ergibt sich aus (119) und (99b):

$$\frac{\mathfrak{s}'}{\nu'^3} = \frac{\mathfrak{s}}{\nu^3}. \tag{125}$$

Nun bedeutet $\mathfrak{s} \cdot d\nu \cdot V = \mathfrak{S} \cdot d\nu$ die in dem Volumen $V$ enthaltene

Digitized by Google

Strahlungsentropie zwischen den Schwingungszahlen $\nu$ und $\nu + d\nu$. Daher ist, mit Berücksichtigung von (125), (99a) und (99c):

$$\mathfrak{S}' d\nu' = \mathfrak{S} d\nu, \tag{126}$$

d. h. die Strahlungsentropie eines unendlich kleinen Spektralintervalls bleibt konstant. Hiermit ist zugleich wiederum ausgesprochen, daß die Gesamtentropie der Strahlung, als die Summe der Entropien aller darin enthaltenen monochromatischen Strahlungen, konstant bleibt.

**§ 97.** Wir können noch einen Schritt weiter gehen, und von der Entropie $\mathfrak{s}$ und der Temperatur $T$ einer nach allen Richtungen gleichmäßigen unpolarisierten monochromatischen Strahlung auf die Entropie und die Temperatur eines einzelnen geradlinig polarisierten monochromatischen Strahlenbündels schließen. Daß auch jedem einzelnen Strahlenbündel eine bestimmte Entropie zukommt, folgt nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik schon aus dem Phänomen der Emission. Denn da durch den Akt der Emission Körperwärme in Strahlungswärme verwandelt wird, so nimmt hierbei die Entropie des emittierenden Körpers ab, und dafür muß nach dem Satz der Vermehrung der Gesamtentropie als Kompensation eine andere Form der Entropie auftreten, welche durch nichts anderes bedingt sein kann als durch die Energie der emittierten Strahlung. Jedes einzelne geradlinig polarisierte monochromatische Strahlenbündel besitzt also seine bestimmte Entropie, die nur von seiner Energie und seiner Schwingungszahl abhängen kann, und sich mit ihm im Raume fortpflanzt und ausbreitet. Dadurch erhalten wir den Begriff der Entropiestrahlung, welche ganz analog der Energiestrahlung gemessen wird durch den Betrag der Entropie, die in der Zeiteinheit in einer bestimmten Richtung durch die Flächeneinheit hindurchgeht. Es gelten daher für die Entropiestrahlung genau dieselben Betrachtungen, wie die, welche wir vom § 14 an für die Energiestrahlung angestellt haben, indem jedes Strahlenbündel außer seiner Energie auch seine Entropie besitzt und befördert. Wir wollen, unter Hinweis auf die dortigen Ausführungen, hier nur die wichtigsten Sätze für den späteren Gebrauch zusammenstellen.

**§ 98.** In einem von beliebiger Strahlung erfüllten Raume ist die Entropie, welche in der Zeit $dt$ durch ein Flächen-

Digitized by Google

element $d\sigma$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ hindurchgestrahlt wird, gleich einem Ausdruck von der Form:

$$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega \cdot L = L \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\sigma\, dt. \qquad (127)$$

Die positive Größe $L$ nennen wir die „spezifische Intensität der Entropiestrahlung" am Orte des Flächenelements $d\sigma$ in der Richtung des Öffnungswinkels $d\Omega$. $L$ ist im allgemeinen eine Funktion des Ortes, der Zeit und der Richtung.

Die Gesamtstrahlung der Entropie durch das Flächenelement $d\sigma$ nach einer Seite, etwa derjenigen, für welche der Winkel $\vartheta$ ein spitzer ist, ergibt sich durch Integration über $\varphi$ von 0 bis $2\pi$, und über $\vartheta$ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ zu:

$$d\sigma\, dt \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^{\pi/2} d\vartheta\, L \sin\vartheta \cos\vartheta.$$

Ist die Strahlung nach allen Richtungen gleichmäßig, also $L$ konstant, so ist die Entropiestrahlung durch $d\sigma$ nach einer Seite:

$$\pi L\, d\sigma\, dt. \qquad (128)$$

Die spezifische Intensität $L$ der Entropiestrahlung nach jeder Richtung zerfällt weiter in die Intensitäten der einzelnen, den verschiedenen Gebieten des Spektrums angehörigen Strahlen, die sich unabhängig voneinander fortpflanzen. Endlich ist bei einem Strahle von bestimmter Farbe und Intensität noch die Art seiner Polarisation charakteristisch. Wenn ein monochromatischer Strahl von der Schwingungszahl $\nu$ aus zwei voneinander unabhängigen[1], senkrecht aufeinander polarisierten Komponenten mit den Intensitäten $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu'$, den „Hauptintensitäten" der Energiestrahlung (§ 17) besteht, so ist die spezifische Intensität der Entropiestrahlung aller Schwingungszahlen von der Form:

$$L = \int_0^\infty d\nu\, (\mathfrak{L}_\nu + \mathfrak{L}_\nu'). \qquad (129)$$

[1]) „unabhängig" im Sinne von „inkohärent". Ist z. B. der Strahl mit den Hauptintensitäten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ elliptisch polarisiert, so ist seine Entropie nicht gleich $\mathfrak{L} + \mathfrak{L}'$, sondern gleich der Entropie eines geradlinig polarisierten Strahls von der Intensität $\mathfrak{K} + \mathfrak{K}'$. Denn ein elliptisch polarisierter Strahl läßt sich ohne weiteres in einen geradlinig polarisierten verwandeln und umgekehrt, z. B. mittels totaler Reflexion. Über die Entropie eines Strahles mit kohärenten Komponenten vgl. unten § 104 ff.

Digitized by Google

Hierbei sind die positiven Größen $\mathfrak{L}_\nu$ und $\mathfrak{L}_\nu'$, die „Hauptintensitäten" der Entropiestrahlung von der Schwingungszahl $\nu$, durch die Werte von $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu'$ bestimmt. Durch Substitution in (127) erhält man hieraus für die Entropie, welche in der Zeit $dt$ durch das Flächenelement $d\sigma$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ hindurchgestrahlt wird, den Ausdruck

$$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega \int_0^\infty d\nu\, (\mathfrak{L}_\nu + \mathfrak{L}_\nu')$$

und für monochromatische geradlinig polarisierte Strahlung:

(130) $$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, \mathfrak{L}_\nu\, d\nu = \mathfrak{L}_\nu\, d\nu \cdot \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\sigma\, dt.$$

Für unpolarisierte Strahlen ist $\mathfrak{L}_\nu = \mathfrak{L}_\nu'$, und aus (129) wird:

$$L = 2\int_0^\infty \mathfrak{L}_\nu\, d\nu.$$

Bei gleichmäßiger Strahlung nach allen Richtungen ergibt sich dann für die gesamte Entropiestrahlung nach einer Seite, gemäß (128)

$$2\pi\, d\sigma\, dt \cdot \int_0^\infty \mathfrak{L}_\nu\, d\nu.$$

**§ 99.** Aus der Intensität der fortschreitenden Entropiestrahlung ergibt sich auch der Ausdruck für die räumliche Dichte der Strahlungsentropie, ganz ebenso wie die räumliche Dichte der Strahlungsenergie aus der Intensität der fortschreitenden Energiestrahlung folgt. (Vgl. § 22.) Es ist nämlich, analog der Gleichung (20), die räumliche Dichte $s$ der Strahlungsentropie im Vakuum in irgend einem Punkte:

(131) $$s = \frac{1}{c}\int L\, d\Omega,$$

wobei die Integration über die von dem Punkte nach allen Richtungen des Raumes ausgehenden Elementarkegel zu erstrecken ist. Für gleichmäßige Strahlung ist $L$ konstant, und man erhält:

(132) $$s = \frac{4\pi L}{c}.$$

Durch spektrale Zerlegung der Größe $L$ nach der Gleichung (129)

Digitized by Google

ergibt sich aus (131) auch die räumliche Dichte der monochromatischen Strahlungsentropie:

$$\mathfrak{s} = \frac{1}{c}\int (\mathfrak{L} + \mathfrak{L}') \cdot d\Omega$$

und für unpolarisierte und nach allen Richtungen gleichmäßige Strahlung:

$$\mathfrak{s} = \frac{8\pi\mathfrak{L}}{c}. \tag{133}$$

**§ 100.** Über die Art der Abhängigkeit der Entropiestrahlung $\mathfrak{L}$ von der Energiestrahlung $\mathfrak{K}$ gibt das WIENsche Verschiebungsgesetz in der Form (119) sogleich Auskunft. Es folgt nämlich daraus mit Berücksichtigung von (133) und (24):

$$\mathfrak{L} = \frac{\nu^3}{c^3} F\left(\frac{c^3\mathfrak{K}}{\nu^3}\right) \tag{134}$$

und ferner, mit Berücksichtigung von (118):

$$\frac{\partial\mathfrak{L}}{\partial\mathfrak{K}} = \frac{\partial\mathfrak{s}}{\partial\mathfrak{u}} = \frac{1}{T}. \tag{135}$$

Daher auch:

$$T = \nu F_1\left(\frac{c^3\mathfrak{K}}{\nu^3}\right), \tag{136}$$

oder:

$$\mathfrak{K} = \frac{\nu^3}{c^3} F_2\left(\frac{T}{\nu}\right). \tag{137}$$

Diese Beziehungen sind zwar, wie die Gleichungen (118) und (119), zunächst nur für unpolarisierte und nach allen Richtungen gleichmäßige Strahlung abgeleitet, sie besitzen aber auch im Falle beliebiger Strahlung allgemeine Gültigkeit für jeden einzelnen geradlinig polarisierten Strahl. Denn da sich die einzelnen Strahlen gänzlich unabhängig voneinander verhalten und fortpflanzen, so kann die Intensität $\mathfrak{L}$ der Entropiestrahlung eines Strahles auch nur von der Intensität der Energiestrahlung $\mathfrak{K}$ des nämlichen Strahles abhängen. Jeder einzelne monochromatische Strahl besitzt also außer seiner Energie auch seine durch (134) bestimmte Entropie und seine durch (136) bestimmte Temperatur.

**§ 101.** Die hier vorgenommene Erweiterung des Begriffs der Temperatur auf einen einzelnen monochromatischen Strahl bringt es mit sich, daß in einem von beliebigen Strahlen durchsetzten Medium an einer und derselben Stelle des Mediums im allgemeinen unendlich viele verschiedene Temperaturen bestehen, indem jeder einzelne Strahl, der diese Stelle trifft, seine be-

Digitized by Google

sondere Temperatur besitzt, ja daß sogar die in der nämlichen Richtung fortschreitenden verschieden gefärbten Strahlen je nach der spektralen Energieverteilung verschiedene Temperaturen aufweisen. Zu allen diesen Temperaturen kommt schließlich noch die Temperatur des Mediums selber, welche auch ihrerseits von vornherein ganz unabhängig von der Temperatur der Strahlung ist. Diese Kompliziertheit der Betrachtungsweise liegt aber ganz in der Natur der Sache, und entspricht der Kompliziertheit der physikalischen Vorgänge in einem solcherweise durchstrahlten Medium. Nur im Falle des stabilen thermodynamischen Gleichgewichts gibt es nur eine einzige Temperatur, die dann dem Medium selber und allen dasselbe durchkreuzenden Strahlen verschiedener Richtung und verschiedener Farbe gemeinsam ist.

Auch in der praktischen Physik hat sich die Notwendigkeit, den Begriff der Strahlungstemperatur von dem der Körpertemperatur zu trennen, in allmählich steigendem Maße geltend gemacht. So hatte man es schon seit längerer Zeit für vorteilhaft gefunden, neben der wirklichen Temperatur der Sonne von einer „scheinbaren“ oder „Effektiv“temperatur der Sonne zu sprechen, d. h. von derjenigen Temperatur, welche die Sonne haben müßte, um der Erde die tatsächlich zu beobachtende Wärmestrahlung zuzusenden, wenn sie wie ein schwarzer Körper strahlen würde. Die scheinbare Temperatur der Sonne ist nun offenbar nichts anderes als die wirkliche Temperatur der Sonnenstrahlen[1], sie hängt lediglich ab von der Beschaffenheit der Strahlen, ist also, genau genommen, eine Eigenschaft der Strahlen und nicht eine Eigenschaft der Sonne. Daher wäre es wohl nicht nur bequemer, sondern auch rationeller, diese Bezeichnung auch direkt anzuwenden, statt von einer doch nur fingierten und nur durch Einführung einer in Wirklichkeit unzutreffenden Voraussetzung verständlichen Temperatur der Sonne zu reden.

In neuerer Zeit haben Helligkeitsmessungen an monochromatischem Licht L. Holborn und F. Kurlbaum[2] zu der Einführung des Begriffs der „schwarzen“ Temperatur einer strahlenden Oberfläche geführt. Die schwarze Temperatur einer

[1] im Durchschnitt genommen, da die Sonnenstrahlen verschiedener Farbe nicht genau die nämliche Temperatur besitzen.

[2] L. Holborn und F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. **10**, p. 229, 1903.

Digitized by Google

strahlenden Oberfläche wird gemessen durch die Helligkeit der Strahlen, welche sie emittiert, sie ist im allgemeinen für jeden einzelnen Strahl von bestimmter Farbe, Richtung und Polarisation, den die Oberfläche emittiert, eine besondere, und stellt eben einfach die Temperatur dieses Strahles dar. Dieselbe ist nach Gleichung (136) durch seine Helligkeit (spezifische Intensität) $\mathfrak{K}$ und durch seine Schwingungszahl $\nu$ gegeben, ohne jede Rücksicht auf seine Abstammung und auf seine Vorgeschichte. Die numerisch bestimmte Form jener Gleichung wird unten im § 166 angegeben werden. Da ein schwarzer Körper das maximale Emissionsvermögen besitzt, so kann die Temperatur eines emittierten Strahles niemals höher sein als die des emittierenden Körpers.

**§ 102.** Machen wir noch eine einfache Anwendung der zuletzt gewonnenen Sätze auf den speziellen Fall der schwarzen Strahlung. Für diese ist nach (81) die gesamte räumliche Entropiedichte:

$$s = \frac{4}{3} a T^3. \tag{138}$$

Also nach (132) die spezifische Intensität der gesamten Entropiestrahlung nach irgend einer Richtung:

$$L = \frac{c}{3\pi} a T^3 \tag{139}$$

und die gesamte Entropiestrahlung durch ein Flächenelement $d\sigma$ nach einer Seite, gemäß (128):

$$\frac{c}{3} a T^3 d\sigma\, dt. \tag{140}$$

Wir wollen jetzt als spezielles Beispiel die beiden Hauptsätze der Thermodynamik anwenden auf den Fall, daß die Oberfläche eines schwarzen Körpers von der Temperatur $T$ und von unendlich großer Wärmekapazität allseitig getroffen wird von schwarzer Strahlung der Temperatur $T'$. Dann emittiert der schwarze Körper pro Flächeneinheit und Zeiteinheit nach (7) und (76) die Energie:

$$\pi K = \frac{a c}{4} T^4$$

und nach (140) die Entropie:

$$\frac{a c}{3} T^3.$$

Dagegen absorbiert er die Energie: $\frac{a\,c}{4}T'^4$ und die Entropie:

$$\frac{a\,c}{3}T'^3.$$

Nach dem ersten Hauptsatz ist also die dem Körper im ganzen zugeführte Wärme, positiv oder negativ, je nachdem $T'$ größer oder kleiner als $T$ ist:

$$Q = \frac{a\,c}{4}T'^4 - \frac{a\,c}{4}T^4 = \frac{a\,c}{4}(T'^4 - T^4),$$

und nach dem zweiten Hauptsatz ist die Änderung der Gesamtentropie positiv oder Null. Nun ändert sich die Entropie des Körpers um $\frac{Q}{T}$, die Entropie der Strahlung im Vakuum dagegen um:

$$\frac{a\,c}{3}(T^3 - T'^3).$$

Folglich ist die Änderung der Gesamtentropie des betrachteten Systems pro Zeiteinheit und Flächeneinheit:

$$\frac{a\,c}{4}\cdot\frac{T'^4 - T^4}{T} + \frac{a\,c}{3}(T^3 - T'^3) \geqq 0.$$

Diese Beziehung ist in der Tat für alle Werte von $T$ und $T'$ erfüllt. Denn der Minimalwert des Ausdrucks auf der linken Seite ist Null; derselbe wird erreicht für $T = T'$. Dann ist der Vorgang reversibel. Sobald aber $T$ von $T'$ verschieden ist, haben wir merkliche Entropievermehrung, der Prozeß ist also irreversibel. Im besonderen ergibt sich für $T = 0$ die Entropievermehrung gleich $\infty$, d. h. die Absorption von Wärmestrahlung durch einen schwarzen Körper von verschwindend kleiner Temperatur ist mit unendlich großer Entropievermehrung verknüpft, kann also durch keine endliche Kompensation rückgängig gemacht werden. Dagegen ist für $T' = 0$ die Entropievermehrung nur gleich $\frac{a\,c}{12}T^3$, d. h. die Emission eines schwarzen Körpers von der Temperatur $T$, ohne gleichzeitige Absorption von Wärmestrahlung, ist irreversibel, läßt sich aber durch eine Kompensation von mindestens dem angegebenen endlichen Betrage rückgängig machen. In der Tat: Läßt man die vom Körper emittierten Strahlen wieder auf ihn zurückfallen, etwa durch geeignete Spiegelung, so wird der Körper diese Strahlen zwar wieder absorbieren, aber notwendigerweise gleichzeitig neue Strahlen

Digitized by Google

emittieren, und hierin liegt die vom zweiten Hauptsatz geforderte Kompensation.

Allgemein kann man sagen: Emission ohne gleichzeitige Absorption ist irreversibel, während dagegen der umgekehrte Vorgang: Absorption ohne gleichzeitige Emission, in der Natur unmöglich ist.

**§ 103.** Ein weiteres Beispiel der Anwendung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik liefert die oben im § 70 betrachtete irreversible Ausdehnung einer ursprünglich schwarzen Strahlung von dem Volumen $V$ und der Temperatur $T$ auf das größere Volumen $V'$, aber diesmal bei Abwesenheit jeglicher absorbierenden und emittierenden Substanz. Dann bleibt nicht nur die Gesamtenergie, sondern auch die Energie jeder einzelnen Schwingungszahl $\nu$ erhalten, also, wenn infolge diffuser Reflexion an den Wänden die Strahlung wieder nach allen Richtungen gleichförmig geworden ist: $u_\nu V = u_\nu' V'$, und hierdurch ist nach (118) auch $T_\nu'$, die Temperatur der monochromatischen Strahlung von der Schwingungszahl $\nu$, im Endzustand bestimmt. Die Ausführung der Berechnung kann allerdings erst mit Hilfe der späteren Gleichung (275) erfolgen. Die Gesamtentropie der Strahlung, d. h. die Summe der Entropien der Strahlungen aller Schwingungszahlen:

$$V' \cdot \int_0^\infty \mathfrak{s}_\nu' \, d\nu$$

muß nach dem zweiten Hauptsatz im Endzustand größer sein als im Anfangszustand. Da $T_\nu'$ für die verschiedenen Schwingungszahlen $\nu$ verschiedene Werte besitzt, so ist die Endstrahlung nicht mehr schwarz. Daher erhält man durch nachträgliche Einbringung eines Kohlestäubchens in den Hohlraum eine endliche Änderung der Energieverteilung, und die Entropie steigt dabei weiter bis auf den in (82) berechneten Wert $S'$.

**§ 104.** Wir haben oben, im § 98, die Intensität der Entropiestrahlung von bestimmter Schwingungszahl nach bestimmter Richtung gebildet durch Addition der Entropiestrahlungen der beiden senkrecht aufeinander polarisierten voneinander unabhängigen Komponenten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$, also:

$$\mathfrak{L}(\mathfrak{K}) + \mathfrak{L}(\mathfrak{K}'), \qquad (141)$$

wobei $\mathfrak{L}$ die in Gleichung (134) angegebene Funktion von $\mathfrak{K}$ be-

deutet. Dies Verfahren beruht auf dem allgemeinen Satz, daß die Entropie zweier voneinander unabhängiger physikalischer Systeme gleich ist der Summe der Entropien der einzelnen Systeme.

Wenn nun aber die beiden senkrecht aufeinander polarisierten Komponenten eines Strahles nicht unabhängig voneinander sind, verliert das Verfahren seine Gültigkeit. Das erkennt man z. B., wenn man die Zerlegung der Strahlungsintensität nicht nach den beiden Hauptpolarisationsebenen mit den Hauptintensitäten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$, sondern nach irgend zwei anderen aufeinander senkrechten Ebenen vornimmt, wobei dann nach Gleichung (8) die Intensitäten der beiden Komponenten folgende Werte annehmen:

$$\text{(142)} \qquad \begin{cases} \mathfrak{K}\cos^2\psi + \mathfrak{K}'\sin^2\psi = \mathfrak{K}'' \\ \mathfrak{K}\sin^2\psi + \mathfrak{K}'\cos^2\psi = \mathfrak{K}''' \end{cases}$$

Dann ist natürlich die Entropiestrahlung nicht etwa auch gleich $\mathfrak{L}(\mathfrak{K}'') + \mathfrak{L}(\mathfrak{K}''')$.

Während also die Energiestrahlung stets durch die Summierung irgend zweier senkrecht aufeinander polarisierter Komponenten gewonnen wird, gleichgültig, nach welchem Azimut die Zerlegung vorgenommen ist, da stets:

$$\text{(143)} \qquad \mathfrak{K}'' + \mathfrak{K}''' = \mathfrak{K} + \mathfrak{K}',$$

gilt eine entsprechende Gleichung im allgemeinen nicht für die Entropiestrahlung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die beiden Komponenten, deren Intensitäten wir mit $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$ bezeichnet haben, nicht, wie $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$, im optischen Sinne unabhängig oder inkohärent sind. Vielmehr ist dann:

$$\text{(144)} \qquad \mathfrak{L}(\mathfrak{K}'') + \mathfrak{L}(\mathfrak{K}''') > \mathfrak{L}(\mathfrak{K}) + \mathfrak{L}(\mathfrak{K}'),$$

wie die folgende Betrachtung lehrt.

Da im thermodynamischen Gleichgewicht sämtliche Strahlen der nämlichen Schwingungszahl die nämliche Strahlungsintensität besitzen, so werden sich die Strahlungsintensitäten je zweier geradlinig polarisierten Strahlen auszugleichen suchen, d. h. der Energieübergang zwischen ihnen wird dann mit Entropievermehrung verbunden sein, wenn er in der Richtung von dem Strahle größerer Intensität zu dem Strahle kleinerer Intensität erfolgt. Nun gibt die linke Seite der Beziehung (144) die Entropiestrahlung zweier inkohärenter geradlinig polarisierter Strahlen mit den Intensitäten $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$, die rechte Seite die Entropie-

Digitized by Google

strahlung zweier inkohärenter geradlinig polarisierter Strahlen mit den Intensitäten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$. Aber nach (142) liegen die Werte $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$ zwischen $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$; folglich gilt die Ungleichung (144).

Zugleich ist ersichtlich, daß der Fehler, den man begeht, wenn man die Entropie zweier kohärenter Strahlen so berechnet, als ob sie inkohärent wären, stets in dem Sinne ausfällt, daß die Entropie zu groß gefunden wird. Man nennt die Strahlungen $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$ „teilweise kohärent", da sie gemeinsame Glieder besitzen. In dem speziellen Falle, daß eine der beiden Hauptintensitäten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ ganz verschwindet, heißen die Strahlungen $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$ „vollkommen kohärent", da dann die eine Strahlung vollständig auf die andere zurückgeführt werden kann. Die Entropie zweier vollkommen kohärenter geradlinig polarisierter Strahlen ist gleich der Entropie eines einzigen geradlinig polarisierten Strahles, dessen Energie gleich ist der Summe der beiden Einzelenergien.

**§ 105.** Für späteren Gebrauch wollen wir hier noch die allgemeinere Aufgabe lösen, die Entropiestrahlung eines Strahles zu berechnen, der sich zusammensetzt aus einer beliebigen Anzahl von geradlinig polarisierten inkohärenten Komponenten $\mathfrak{K}_1, \mathfrak{K}_2, \mathfrak{K}_3, \ldots$ deren Schwingungsebenen (Ebenen des elektrischen Vektors) durch die Azimute $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \ldots$ gegeben sind. Diese Aufgabe kommt darauf hinaus, die Hauptintensitäten $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_0'$ des ganzen Strahles zu finden; denn der Strahl verhält sich in jeder physikalischen Beziehung ebenso, als ob er aus den inkohärenten Komponenten $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_0'$ zusammengesetzt wäre. Zu diesem Zweck bilden wir zunächst die Komponente $\mathfrak{K}_\psi$ des Strahles für ein beliebig angenommenes Azimut $\psi$. Diese ergibt sich, wenn man mit $f$ den elektrischen Vektor des Strahles in der Richtung $\psi$ bezeichnet, aus der Gleichung:

$$f = f_1 \cos(\psi_1 - \psi) + f_2 \cos(\psi_2 - \psi) + f_3 \cos(\psi_3 - \psi) + \ldots,$$

wobei die Summanden rechts die Projektionen der Vektoren der einzelnen Komponenten auf die Richtung $\psi$ bedeuten, durch Quadrieren und Mittelwertbildung, mit Berücksichtigung des Umstandes, daß $f_1, f_2, f_3, \ldots$ inkohärent sind:

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{K}_\psi = \mathfrak{K}_1 \cos^2(\psi_1 - \psi) + \mathfrak{K}_2 \cos^2(\psi_2 - \psi) + \ldots \\ \text{oder: } &\mathfrak{K}_\psi = A \cos^2\psi + B \sin^2\psi + C \sin\psi \cos\psi \\ \text{wobei: } &A = \mathfrak{K}_1 \cos^2\psi_1 + \mathfrak{K}_2 \cos^2\psi_2 + \ldots \\ &B = \mathfrak{K}_1 \sin^2\psi_1 + \mathfrak{K}_2 \sin^2\psi_2 + \ldots \\ &C = 2(\mathfrak{K}_1 \sin\psi_1 \cos\psi_1 + \mathfrak{K}_2 \sin\psi_2 \cos\psi_2 + \ldots). \end{aligned}\right\} \quad (145)$$

Digitized by Google

Die Hauptintensitäten $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_0'$ des Strahles ergeben sich hieraus als der maximale und der minimale Wert von $\mathfrak{K}_\psi$, nach der Gleichung:

$$\frac{d\mathfrak{K}_\psi}{d_\psi} = 0 \quad \text{oder} \quad \operatorname{tg} 2\psi = \frac{C}{A - B}.$$

Daraus folgt für die beiden Hauptintensitäten:

$$\left.\begin{matrix}\mathfrak{K}_0\\ \mathfrak{K}_0'\end{matrix}\right\} = \tfrac{1}{2}\left(A + B \pm \sqrt{(A-B)^2 + C^2}\right) \tag{146}$$

oder, mit Berücksichtigung von (145):

$$\left.\begin{matrix}\mathfrak{K}_0\\ \mathfrak{K}_0'\end{matrix}\right\} = \tfrac{1}{2}\left(\mathfrak{K}_1 + \mathfrak{K}_2 + \ldots \right. \tag{147}$$

$$\left. \pm \sqrt{(\mathfrak{K}_1 \cos 2\psi_1 + \mathfrak{K}_2 \cos 2\psi_2 + \ldots)^2 + (\mathfrak{K}_1 \sin 2\psi_1 + \mathfrak{K}_2 \sin 2\psi_2 + \ldots)^2}\right)$$

und für die gesuchte Entropiestrahlung:

$$\mathfrak{L}(\mathfrak{K}_0) + \mathfrak{L}(\mathfrak{K}_0'). \tag{148}$$

**§ 106.** Wenn zwei senkrecht aufeinander polarisierte Komponenten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ eines Strahles inkohärent sind, so bilden $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ immer zugleich die Hauptintensitäten, und die Entropiestrahlung ist durch (141) gegeben. Dieser Satz läßt sich aber nicht allgemein umkehren, d. h. die beiden senkrecht aufeinander polarisierten Komponenten eines Strahles, welche den Hauptintensitäten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ entsprechen, sind nicht notwendig inkohärent, und daher ist auch die Entropiestrahlung nicht immer durch (141) gegeben.

Einen solchen Fall haben wir z. B. bei elliptisch polarisiertem Licht. Dann sind die Strahlungen $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ sogar vollkommen kohärent, und ihre Entropie ist gleich $\mathfrak{L}(\mathfrak{K} + \mathfrak{K}')$. Dies rührt daher, daß man den beiden Komponenten eines Strahles auf reversiblem Wege eine beliebige Phasenverschiebung erteilen kann, etwa mittels totaler Reflexion. Dadurch wird es möglich, elliptisch polarisiertes Licht ohne Entropievermehrung in geradlinig polarisiertes Licht zu verwandeln und umgekehrt.

Am vollständigsten ist die Entropie vollkommen oder teilweise kohärenter Strahlen von M. Laue[1] untersucht worden. Wegen der Bedeutung der optischen Kohärenz für die thermodynamische Wahrscheinlichkeit vgl. im nächsten Abschnitt § 119.

[1] M. Laue, Ann. d. Phys. **23**, p. 1, 1907.

Digitized by Google

## Fünftes Kapitel. Elektrodynamische Vorgänge im stationären Strahlungsfelde.

**§ 107.** Wir wollen jetzt die Vorgänge in einem rings von spiegelnden Wänden begrenzten Vakuum, welches nach allen Richtungen gleichmäßig von Wärmestrahlung durchkreuzt wird, vom Standpunkt der reinen Elektrodynamik betrachten und dann die Beziehungen zwischen den elektrodynamischen und den thermodynamischen Größen aufsuchen.

Der elektrodynamische Zustand des Strahlungsfeldes ist in jedem Augenblicke bestimmt durch die Werte der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ und der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ in allen Punkten des Feldes, und die zeitlichen Änderungen dieser beiden Vektoren werden vollständig geregelt durch die schon im § 53 von uns benutzten MAXWELLschen Feldgleichungen (52), in Verbindung mit den an den spiegelnden Wänden geltenden Grenzbedingungen. Dabei haben wir es aber hier mit einer viel komplizierteren Lösung jener Gleichungen zu tun als derjenigen, die wir durch (54) ausgedrückt haben und die einer ebenen Welle entspricht. Denn eine ebene Welle kann niemals, auch nicht wenn sie periodisch ist, mit einer in das optische oder thermische Spektrum fallenden Wellenlänge, als Wärmestrahlung gedeutet werden. Gehört doch zu einer endlichen Intensität $\mathfrak{K}$ der Wärmestrahlung nach § 16 immer auch ein endlicher Öffnungswinkel der Strahlen, und nach § 18 immer ein Spektralbezirk von endlicher Breite. Eine absolut ebene und absolut periodische Welle besitzt aber den Öffnungswinkel Null und die Spektralbreite Null. Daher kann auch bei einer ebenen periodischen Welle weder von Entropie noch von Temperatur der Strahlung die Rede sein.

**§ 108.** Gehen wir also vollständig allgemein zu Werke und betrachten an einem bestimmten Ort, den wir als Anfangspunkt der Koordinaten denken können, die Komponenten der Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ als Funktionen der Zeit. Das sind im ganzen sechs Größen, welche bedingt werden durch alle Strahlen, die den Anfangspunkt durchkreuzen; wir wählen eine von ihnen zur näheren Betrachtung aus, etwa $\mathfrak{E}_x$. Dieselbe läßt sich jedenfalls, wie kompliziert sie auch sein möge, für ein begrenztes Zeitintervall, etwa von $t = 0$ bis $t = \mathfrak{T}$, als FOURIERsche Reihe schreiben:

$$\mathfrak{E}_x = \sum_{n=1}^{n=\infty} C_n \cos\left(\frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}} - \vartheta_n\right), \tag{149}$$

wobei die Summation über alle positiven ganzen Zahlen $n$ zu erstrecken ist, während die Konstanten $C_n$ (positiv) und $\vartheta_n$ von Glied zu Glied beliebig variieren können. Das Zeitintervall $\mathfrak{T}$, die Grundperiode der FOURIERschen Reihe, wollen wir so groß wählen, daß alle Zeiten $t$, die wir in der Folge betrachten, in dies Zeitintervall hineinfallen, also $0 < t < \mathfrak{T}$. Dann dürfen wir $\mathfrak{E}_x$ mit der FOURIERschen Reihe vollständig identifizieren, d. h. wir dürfen $\mathfrak{E}_x$ als zusammengesetzt ansehen aus lauter streng periodischen „Partialschwingungen", deren Schwingungszahl $\nu = \frac{n}{\mathfrak{T}}$ ist.

Da nach § 3 das Zeitdifferential $dt$, welches man zur Definition der Intensität eines Wärmestrahls benötigt, notwendig groß ist gegen die Schwingungszeit jeder der Farben, die in dem Strahle enthalten sind, so enthält schon ein einziges solches Zeitdifferential $dt$ bereits eine große Anzahl von Schwingungen, d. h. das Produkt $\nu \cdot dt$ ist eine große Zahl, und daraus folgt a fortiori, daß $\nu t$, und erst recht, daß

$$\nu \mathfrak{T} = n \text{ ungeheuer groß} \tag{150}$$

ist, und zwar für alle in Betracht kommenden Werte von $\nu$. Daraus müssen wir schließen, daß diejenigen Amplituden $C_n$, deren Ordnungszahl $n$ von mittlerer Größe ist, in der FOURIERschen Reihe gar nicht vorkommen, d. h. unmerklich klein sind.

**§ 109.** Wenn wir auch über die Funktion $\mathfrak{E}_x$ im einzelnen nichts Näheres wissen, so gibt uns doch ihre Bedeutung für die Wärmestrahlung über einige ihrer allgemeinen Eigenschaften wichtige Aufschlüsse. Zunächst haben wir für die räumliche Strahlungsdichte im Vakuum nach der MAXWELLschen Theorie:

$$u = \frac{1}{8\pi} \cdot (\overline{\mathfrak{E}_x^2} + \overline{\mathfrak{E}_y^2} + \overline{\mathfrak{E}_z^2} + \overline{\mathfrak{H}_x^2} + \overline{\mathfrak{H}_y^2} + \overline{\mathfrak{H}_z^2}).$$

Da nun wegen des stationären, nach allen Richtungen gleichmäßigen Strahlungszustandes die genannten sechs Mittelwerte jedenfalls einander gleich sind, so folgt:

$$u = \frac{3}{4\pi} \overline{\mathfrak{E}_x^2}. \tag{151}$$

Setzen wir in diese Gleichung den Wert von $\mathfrak{E}_x$ aus (149),

Digitized by Google

quadrieren denselben und bilden den Mittelwert durch gliedweise Integration über einen gegen alle Schwingungszeiten $\frac{1}{\nu}$ großen, im übrigen beliebigen Zeitraum, etwa von 0 bis $t$, und Division durch $t$, so ergibt sich, da die Strahlung vollkommen stationär ist:

$$u = \frac{3}{8\pi} \sum C_n^2. \tag{152}$$

Aus dieser Beziehung können wir schon einen wichtigen Schluß auf die Beschaffenheit der Zeitfunktion $\mathfrak{E}_z$ ziehen. Da nämlich die Fourier'sche Reihe (149), wie wir gesehen haben, aus ungeheuer vielen Gliedern besteht, so müssen die Quadrate $C_n^2$ der einzelnen Schwingungsamplituden, deren Summe die räumliche Strahlungsdichte ergibt, äußerst kleine Werte besitzen, und ferner müssen, da in dem Integral über das Quadrat der Fourier'schen Reihe die von der Zeit $t$ abhängigen Glieder mit den Produkten je zweier verschiedener Amplituden $C_n$ sich alle gegenseitig aufheben, und zwar für jeden beliebigen Wert von $t$, die Amplituden $C_n$ und die Phasenkonstanten $\vartheta_n$ in gänzlich unregelmäßiger Weise von Ordnungszahl zu Ordnungszahl variieren. Wir können dies so ausdrücken, daß wir sagen: Die einzelnen Partialschwingungen der Reihe sind sehr klein und ungeordnet.

Für die spezifische Intensität der in irgendeiner Richtung fortschreitenden Strahlung erhalten wir nach (21):

$$K = \frac{c\,u}{4\pi} = \frac{3\,c}{32\,\pi^2} \sum C_n^2. \tag{153}$$

**§ 110.** Nehmen wir nun auch die spektrale Zerlegung der letzten beiden Gleichungen vor. Zunächst haben wir nach (22):

$$u = \int_0^\infty u_\nu \, d\nu = \frac{3}{8\pi} \sum_1^\infty C_n^2. \tag{154}$$

Auf der rechten Seite der Gleichung zerfällt die Summe $\sum$ in die einzelnen den Ordnungszahlen $n$ entsprechenden Glieder, von denen jedes einer einfach periodischen Partialschwingung entspricht. Genau genommen stellt diese Summe keine stetige Aufeinanderfolge von Schwingungszahlen $\nu$ dar, da $n$ eine ganze Zahl ist. Aber $n$ ist nach (150) für alle hier in Betracht kommenden Schwingungszahlen so ungeheuer groß, daß die den fortlaufenden Werten von $n$ entsprechenden Schwingungszahlen $\nu$ sehr dicht beieinander liegen. Daher umfaßt auch das Inter-

Digitized by Google

vall $d\nu$, obwohl gegen $\nu$ unendlich klein, dennoch eine große Anzahl von Partialschwingungen, etwa $n'$, wobei:

$$d\nu = \frac{n'}{\mathfrak{T}}. \tag{155}$$

Setzen wir nun in der Gleichung (154) die dem Intervall $d\nu$ entsprechenden Energiedichten, die ja von denen der übrigen Spektralbezirke unabhängig sind, auf beiden Seiten einander gleich, so ergibt sich:

$$u_\nu d\nu = \frac{3}{8\pi} \sum_{n}^{n+n'} C_n^2$$

oder nach (155):

$$u_\nu = \frac{3\mathfrak{T}}{8\pi} \cdot \frac{1}{n'} \sum_{n}^{n+n'} C_n^2 = \frac{3\mathfrak{T}}{8\pi} \cdot \overline{C_n^2}, \tag{156}$$

wobei wir mit $\overline{C_n^2}$ den Mittelwert von $C_n^2$ in dem Intervall von $n$ bis $n + n'$ bezeichnen. Daß ein solcher Mittelwert, dessen Größe unabhängig ist von $n'$, falls nur $n'$ klein gegen $n$ genommen wird, überhaupt existiert, ist natürlich nicht von vornherein selbstverständlich, sondern durch eine besondere, der stationären Wärmestrahlung eigentümliche Eigenschaft der Funktion $\mathfrak{E}_z$ bedingt. Dagegen läßt sich, da viele Glieder zu dem Mittelwert beitragen, über die Größe eines einzelnen Gliedes $C_n^2$ gar nichts aussagen, und ebensowenig etwas über den Zusammenhang zweier aufeinanderfolgender Glieder. Dieselben sind vielmehr als völlig unabhängig voneinander anzusehen.

In ganz ähnlicher Weise ergibt sich mit Benutzung von (24) für die spezifische Intensität eines monochromatischen geradlinig polarisierten, nach irgendeiner Richtung fortschreitenden Strahles:

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{3c\mathfrak{T}}{64\pi^2} \overline{C_n^2}. \tag{157}$$

Man ersieht hieraus u. a., daß nach der elektromagnetischen Strahlungstheorie ein monochromatischer Licht- oder Wärmestrahl keineswegs durch eine einzelne einfach periodische Welle dargestellt wird, sondern stets durch eine Übereinanderlagerung einer großen Anzahl von einfach periodischen Wellen, aus denen die Intensität des Strahles durch Bildung eines Mittelwertes sich zusammensetzt. Dem entspricht auch die aus der Optik bekannte Tatsache, daß zwei Strahlen von derselben Farbe, aber

Digitized by Google

verschiedener Herkunft niemals miteinander interferieren, was notwendig der Fall sein müßte, wenn jeder Strahl einfach periodisch wäre.

Schließlich wollen wir auch noch den Mittelwert von $\mathfrak{E}_i^2$ spektral zerlegen, indem wir schreiben:

$$\overline{\mathfrak{E}_i^2} = J = \int_0^\infty \mathfrak{J}_\nu \, d\nu . \tag{158}$$

Dann ergibt sich durch Vergleichung mit (151), (154) und (156):

$$\mathfrak{J}_\nu = \frac{4\pi}{3} u_\nu = \frac{\mathfrak{A}}{2} \cdot \overline{C_n^2} . \tag{159}$$

Mit der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ eines geradlinig polarisierten Strahles steht $\mathfrak{J}_\nu$ nach (157) in der Beziehung:

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{3c}{32\pi^2} \cdot \mathfrak{J}_\nu . \tag{160}$$

**§ 111.** Man bezeichnet häufig die schwarze Strahlung als zusammengesetzt aus einer großen Anzahl von regelmäßigen periodischen Schwingungen. Diese Ausdrucksweise ist insofern vollkommen berechtigt, als sie an die Zerlegung der Gesamtschwingung in eine Fourriersche Reihe, nach Gleichung (149) anknüpft, und eignet sich häufig in hervorragendem Maße dazu, die Betrachtungen bequem und übersichtlich zu gestalten; sie darf aber nicht zu der Auffassung verleiten, als ob jene „Regelmäßigkeit" auf einer besonderen physikalischen Eigenschaft der elementaren Schwingungsvorgänge beruhe; denn die Zerlegbarkeit in eine Fourriersche Reihe ist mathematisch selbstverständlich und lehrt daher in physikalischer Beziehung nichts Neues. Läßt sich doch auch eine beliebig stark gedämpfte Schwingung stets auffassen als eine Summe von regelmäßig periodischen Partialschwingungen mit konstanten Amplituden und Phasen. Man könnte im Gegenteil ebensowohl mit vollem Rechte behaupten, daß es in der ganzen Natur keinen unregelmäßigeren Vorgang gibt als die Schwingungen in der schwarzen Strahlung. Insbesondere hängen diese Schwingungen in keiner irgendwie charakteristischen Weise zusammen mit den speziellen Vorgängen in den Emissionszentren der Strahlen, etwa mit der Periode oder mit der Dämpfung der emittierenden Teilchen; denn gerade das Normalspektrum ist ja dadurch vor allen anderen Spektren

ausgezeichnet, daß alle von der speziellen Natur der emittierenden Substanzen herrührenden individuellen Verschiedenheiten vollkommen ausgeglichen und verwischt sind. Es wäre daher auch ein gänzlich aussichtsloses Unternehmen, wenn man etwa versuchen wollte, aus den Elementarschwingungen in den Strahlen des Normalspektrums Schlüsse zu ziehen auf die speziellen Eigenschaften der die Strahlen emittierenden Teilchen.

Die schwarze Strahlung läßt sich in der Tat ebensowohl wie aus regelmäßig periodischen Schwingungen auch aus gänzlich unregelmäßigen Einzelimpulsen zusammengesetzt ansehen. Die besonderen Regelmäßigkeiten, die wir an spektral zerlegtem monochromatischen Licht beobachten, rühren lediglich her von den besonderen Eigenschaften der benutzten Spektralapparate: des dispergierenden Prismas (Eigenperioden der Moleküle), des Beugungsgitters (Spaltbreite). Daher ist es auch unzutreffend, einen charakteristischen Unterschied zwischen Lichtstrahlen und Röntgenstrahlen, letztere als elektromagnetischen Vorgang im Vakuum angenommen, in dem Umstand zu erblicken, daß in ersteren die elementaren Schwingungen mit größerer Regelmäßigkeit erfolgen. Röntgenstrahlen können unter Umständen selektivere Eigenschaften besitzen als Lichtstrahlen. Die Zerlegbarkeit in eine Fourier'sche Reihe von Partialschwingungen mit konstanten Amplituden und Phasen gilt für beide Arten von Strahlen in ganz gleicher Weise. Was die Lichtschwingungen von den Röntgenschwingungen unterscheidet, ist wesentlich die viel kleinere Schwingungszahl ihrer Partialschwingungen, welche die Möglichkeit ihrer spektralen Zerlegung bedingt, und außerdem wahrscheinlich auch die viel größere zeitliche Gleichmäßigkeit der Strahlungsintensität in jedem Gebiete des Spektrums, die aber keineswegs auf einer besonderen Eigenschaft der elementaren Schwingungsvorgänge, sondern lediglich auf der Konstanz der Mittelwerte beruht.

**§ 112.** Regelmäßigkeiten in den elementaren Schwingungsvorgängen einer Strahlung machen sich erst dann bemerkbar, wenn die Schwingungen sich auf einen engen Spektralbezirk beschränken, also bei spektral zerlegtem Licht, besonders bei den natürlichen Spektrallinien. Wenn z. B. die Amplituden $C_n$ der Fourier'schen Reihe (149) nur zwischen den Ordnungszahlen

Digitized by Google

$n = n_0$ und $n = n_1$, wobei $\frac{n_1 - n_0}{n_0}$ klein, von Null verschieden sind, so läßt sich schreiben:

$$\mathfrak{E}_z = C_0 \cos\left(\frac{2\pi n_0 t}{\mathfrak{T}} - \vartheta_0\right), \tag{161}$$

wobei:

$$C_0 \cos\vartheta_0 = \sum_{n_0}^{n_1} C_n \cos\left(\frac{2\pi(n-n_0)t}{\mathfrak{T}} - \vartheta_n\right)$$

$$C_0 \sin\vartheta_0 = -\sum_{n_0}^{n_1} C_n \sin\left(\frac{2\pi(n-n_0)t}{\mathfrak{T}} - \vartheta_n\right)$$

und man kann $\mathfrak{E}_z$ auffassen als eine einzige nahezu periodische Schwingung mit der Schwingungszahl $\nu_0 = \frac{n_0}{\mathfrak{T}}$, mit langsam und unregelmäßig veränderlicher Amplitude $C_0$ und Phasenkonstante $\vartheta_0$.

Je schmaler der Spektralbezirk, je kleiner also $\frac{n_1 - n_0}{n_0}$ wird, um so langsamer erfolgen die Schwankungen von $C_0$ und $\vartheta_0$, um so regelmäßiger wird die resultierende Schwingung, und bei um so größeren Gangunterschieden bleibt die Strahlung mit sich selber interferenzfähig. Wäre eine Spektrallinie absolut scharf, so müßte ihre Strahlung auch bei beliebig hohen Gangunterschieden ihre Interferenzfähigkeit bewahren. Dieser Fall bildet aber nach § 18 nur eine ideale, in Wirklichkeit niemals zutreffende Abstraktion.

## Dritter Abschnitt.

# Entropie und Wahrscheinlichkeit.

### Erstes Kapitel.
### Grundlegende Definitionen und Sätze. Quantenhypothese.

**§ 113.** Da mit der Einführung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen in die elektromagnetische Theorie der Wärmestrahlung ein vollkommen neues, den Grundlagen der Elektrodynamik gänzlich fremdes Element in den Bereich der Untersuchungen eintritt, so erhebt sich gleich zu Beginn dieses Abschnittes die prinzipielle Vorfrage nach der Berechtigung und nach der Notwendigkeit solcher Betrachtungen. Man könnte nämlich bei oberflächlicher Überlegung leicht zu der Schlußfolgerung neigen, daß für Wahrscheinlichkeitsrechnungen in einer rein elektrodynamischen Theorie überhaupt kein Platz vorhanden wäre. Denn da die elektromagnetischen Feldgleichungen zusammen mit den Anfangs- und den Grenzbedingungen den zeitlichen Verlauf eines elektrodynamischen Vorganges bekanntlich eindeutig bestimmen, so wären Betrachtungen, die außerhalb der Feldgleichungen stehen, prinzipiell unberechtigt, in jedem Falle aber entbehrlich. Entweder führen sie nämlich zu denselben Ergebnissen wie die elektrodynamischen Grundgleichungen — dann wären sie überflüssig; oder sie führen zu anderen Ergebnissen — dann wären sie unrichtig.

Trotz dieses scheinbar unausweichlichen Dilemmas steckt in jener Überlegung doch eine Lücke. Denn bei näherer Betrachtung zeigt sich, daß das, was man in der Elektrodynamik unter „Anfangs- und Grenzbedingungen", sowie unter dem „zeitlichen Verlauf" eines Vorganges versteht, etwas total Verschiedenes ist von dem, was man in der Thermodynamik mit dem nämlichen

Digitized by Google

Worte bezeichnet. Knüpfen wir, um dies einzusehen, an das spezielle im letzten Kapitel betrachtete Beispiel einer nach allen Richtungen gleichmäßigen Hohlraumstrahlung an.

Vom Standpunkt der Thermodynamik ist der Strahlungszustand vollkommen bestimmt, wenn die monochromatische Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ für alle Schwingungszahlen $\nu$ gegeben ist. Aber dem elektrodynamischen Beobachter ist mit dieser einen Angabe noch sehr wenig gedient; für ihn ist vielmehr zur Kenntnis des Zustandes erforderlich, daß eine jede der sechs Komponenten der elektrischen und magnetischen Feldstärke in allen Punkten des Raumes gegeben ist, und während für den Thermodynamiker die Frage nach dem zeitlichen Verlauf des Strahlungsvorgangs sich dadurch erledigt, daß die Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ konstant bleibt, wird der Elektrodynamiker verlangen, daß die sechs Feldkomponenten an jedem Orte als Funktionen der Zeit bekannt sind, daß also auch die Amplituden $C_n$ und die Phasenkonstanten $\vartheta_n$ aller einzelnen in der Strahlung enthaltenen Partialschwingungen berechnet werden. Das ist aber eine Aufgabe, deren Lösung schlechterdings unmöglich ist; denn dazu reichen die aus den Messungen zu gewinnenden Daten bei weitem nicht aus. Die thermodynamisch meßbaren Größen stellen vielmehr, vom elektrodynamischen Standpunkt aus betrachtet, immer nur gewisse Mittelwerte dar, wie wir im letzten Kapitel für den speziellen Fall der stationären Strahlung gesehen haben.

Man könnte nun meinen, da es sich bei den thermodynamischen Messungen stets nur um Mittelwerte handle, so könne man einfach bei der Betrachtung der Mittelwerte stehen bleiben, und brauche sich um die Einzelwerte gar nicht zu kümmern. Dieser Gedanke ist aber deshalb nicht durchführbar, weil es sich oft, und gerade in den wichtigsten Fällen, nämlich bei den Vorgängen der Emission und Absorption, um solche Mittelwerte handelt, die sich aus den gemessenen Mittelwerten auf elektrodynamischem Wege gar nicht eindeutig berechnen lassen, ebensowenig wie z. B. der Mittelwert von $C_n$ sich aus dem Mittelwert von $C_n^2$ berechnen läßt, wenn man gar nichts Näheres über die Einzelwerte $C_n$ weiß.

Wir sehen also, daß durch die thermodynamischen Daten der elektrodynamische Zustand noch keineswegs bestimmt ist, und

Digitized by Google

daß in Fällen, wo nach den Gesetzen der Thermodynamik und nach allen Erfahrungen ein eindeutiges Resultat zu erwarten ist, die reine Elektrodynamik vollkommen im Stich läßt, indem sie statt eines bestimmten noch unendlich viele verschiedenartige Resultate zuläßt.

**§ 114.** Ehe wir diesen Umstand und die damit für die elektrodynamische Theorie der Wärmestrahlung verbundene Schwierigkeit weiter verfolgen, möge darauf hingewiesen werden, daß bei der mechanischen Wärmetheorie, speziell der kinetischen Gastheorie, genau der gleiche Umstand und die gleiche Schwierigkeit vorliegt. Denn wenn etwa in einem aus einer Öffnung ausströmenden Gase zur Zeit $t = 0$ an jeder Stelle die Geschwindigkeit, die Dichte und die Temperatur des Gases gegeben ist und außerdem die Grenzbedingungen vollständig bekannt sind, so wird man nach allen Erfahrungen erwarten, daß dadurch der zeitliche Verlauf des Vorganges eindeutig bestimmt ist. Vom rein mechanischen Standpunkt aus ist das aber keineswegs der Fall; denn durch die sichtbare Geschwindigkeit, die Dichte und die Temperatur des Gases sind noch lange nicht die Orte und die Geschwindigkeiten aller einzelnen Moleküle gegeben, und diese müßte man genau kennen, wenn man aus den Bewegungsgleichungen den zeitlichen Verlauf des Vorganges vollständig berechnen wollte. In der Tat läßt sich leicht zeigen, daß bei bestimmten anfänglichen Werten der sichtbaren Geschwindigkeit, der Dichte und der Temperatur unendlich viele gänzlich verschiedenartige Vorgänge mechanisch möglich sind, von denen einige den Grundsätzen der Thermodynamik, namentlich dem zweiten Hauptsatz, direkt widersprechen.

**§ 115.** Aus diesen Überlegungen sehen wir, daß, wenn es sich um die Berechnung des zeitlichen Verlaufs eines thermodynamischen Vorganges handelt, sowohl die mechanische Wärmetheorie als auch die elektrodynamische Theorie der Wärmestrahlung mit derjenigen Formulierung der Anfangs- und Grenzbedingungen, welche in der Thermodynamik zur eindeutigen Bestimmung des Vorganges vollkommen hinreicht, keineswegs auskommt, sondern, daß vom Standpunkt der reinen Mechanik bzw. Elektrodynamik betrachtet, noch unendlich viele Lösungen des Problems existieren. Infolgedessen bleibt, falls man nicht überhaupt ganz darauf verzichten will, die thermodynamischen

Digitized by Google

Vorgänge mechanisch bez. elektrodynamisch zu begreifen, nur der eine Ausweg übrig, durch Einführung von besonderen Hypothesen die Anfangs- und Grenzbedingungen insoweit näher zu ergänzen, daß die mechanischen oder elektrodynamischen Gleichungen auf ein eindeutiges und mit der Erfahrung übereinstimmendes Resultat führen. Wie man eine derartige Hypothese zu formulieren hat, dafür läßt sich aus den Prinzipien der Mechanik oder Elektrodynamik selber natürlicherweise kein Anhaltspunkt gewinnen; denn diese lassen ja gerade den Fall ganz offen. Ebendeswegen ist aber auch von vornherein jede mechanische oder elektrodynamische Hypothese zulässig, welche eine nähere, durch direkte Messungen gar nicht kontrollierbare Spezialisierung der gegebenen Anfangs- und Grenzbedingungen enthält. Welcher Hypothese vor den übrigen der Vorzug zu geben ist, darüber kann die Entscheidung nur dadurch gewonnen werden, daß man die Resultate, zu denen die Hypothese führt, hinterher im Lichte der thermodynamischen Erfahrungssätze prüft.

**§ 116.** Nun ist es sehr bemerkenswert, daß, obwohl hiernach die definitive Prüfung der verschiedenen zulässigen Hypothesen erst a posteriori erfolgen kann, man doch schon durch eine Betrachtung a priori, ohne sich irgendwie auf die Thermodynamik zu stützen, einen festen Anhaltspunkt für den Inhalt der aufzustellenden Hypothese gewinnen kann. Fassen wir nämlich wieder das obige Beispiel (§ 114) des strömenden Gases ins Auge. Dann ist, wie damals besprochen wurde, durch den thermodynamischen Zustand des Gases der mechanische Zustand der einzelnen Gasmoleküle noch lange nicht bestimmt. Wenn man aber nun alle denkbaren Lagen und Geschwindigkeiten der einzelnen Gasmoleküle ins Auge faßt, die mit den gegebenen Werten der sichtbaren Geschwindigkeit, der Dichte und der Temperatur des Gases verträglich sind, und für jede Kombination derselben den mechanischen Vorgang genau nach den Bewegungsgleichungen berechnet, unter Zugrundelegung irgend eines einfachen Gesetzes für den Zusammenstoß zweier Moleküle, so findet man, daß in der ungeheuren Mehrzahl der Fälle Vorgänge resultieren, die, wenn auch nicht in den Einzelheiten, so doch in den Mittelwerten vollständig miteinander übereinstimmen, während diejenigen Fälle, in denen sich



Digitized by Google

merkliche Abweichungen zeigen, nur in verhältnismäßig verschwindend geringer Anzahl auftreten, nämlich dann, wenn gewisse ganz spezielle weitgehende Bedingungen zwischen den Koordinaten und Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle erfüllt sind. Nimmt man also an, daß solche spezielle Bedingungen nicht gelten, so ergibt sich, wie verschieden auch die mechanischen Einzelheiten im übrigen gewählt werden mögen, für das Gas eine Strömung, die, wenn auch natürlich nicht in allen Einzelheiten, so doch in bezug auf alle meßbaren Mittelwerte — und diese sind die einzigen, welche kontrolliert werden können — eine ganz bestimmte genannt werden kann. Und, was nun das Bemerkenswerte dabei ist: gerade die auf diese Weise erhaltene Bewegung entspricht den Forderungen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

**§ 117.** Nach diesen Betrachtungen ist klar, daß die Hypothesen, deren Einführung oben als notwendig nachgewiesen wurde, ihren Zweck vollständig erfüllen, wenn ihr Inhalt nichts weiter besagt, als daß derartige besondere Fälle, die speziellen Bedingungen zwischen den einzelnen direkt nicht kontrollierbaren Zustandsgrößen entsprechen, in der Natur nicht vorkommen. In der Mechanik leistet dies die Hypothese,[1] daß die Wärmebewegungen „molekular ungeordnet" sind, in der Elektrodynamik leistet das Entsprechende die Hypothese der „natürlichen Strahlung", welche besagt, daß zwischen den zahlreichen verschiedenen Partialschwingungen (149) eines Strahles keine anderen Beziehungen bestehen, als diejenigen, welche durch die meßbaren Mittelwerte bedingt sind (vgl. unten § 148). Wenn wir zur Abkürzung alle Zustände und alle Vorgänge, für welche eine solche Hypothese gilt, als „elementar ungeordnet" bezeichnen, so liefert der Satz, daß in der Natur alle Zustände und alle Vorgänge, welche zahlreiche unkontrollierbare Bestandteile enthalten, elementar ungeordnet sind, die Vorbedingung für die eindeutige Bestimmbarkeit der meßbaren Vorgänge, sowohl in der Mechanik als auch in der Elektrodynamik, und zugleich für die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes der

[1] L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, **1**, p. 21, 1896. Wiener Sitzungsber., **78**, Juni 1878, am Schluß. Vgl. auch S. H. Burbury, Nature, **51**, p. 78, 1894.

Digitized by Google

Thermodynamik, womit dann selbstverständlich auch der für den zweiten Hauptsatz charakteristische Begriff der Entropie und der damit unmittelbar verbundene der Temperatur seine mechanische bez. elektrodynamische Erklärung finden muß.[1] Zugleich folgt hieraus, daß die Bedeutung der Entropie und der Temperatur ihrem Wesen nach an die Bedingung der elementaren Unordnung geknüpft ist. Eine rein periodische absolut ebene Welle besitzt weder Entropie noch Temperatur, weil sie gar keine unkontrollierbaren Größen enthält, also auch nicht elementar ungeordnet sein kann, ebensowenig wie das bei der Bewegung eines einzelnen starren Atoms der Fall ist. Erst das unregelmäßige Zusammenwirken sehr vieler Partialschwingungen verschiedener Perioden, die sich unabhängig voneinander nach den verschiedenen Richtungen des Raumes fortpflanzen, oder das ungeregelte Durcheinanderschwirren sehr vieler Atome schafft die Vorbedingung für die Gültigkeit der Hypothese der elementaren Unordnung und zugleich für die Existenz einer Entropie und einer Temperatur.

**§ 118.** Welche mechanische bez. elektrodynamische Größe stellt nun aber die Entropie eines Zustandes dar? Offenbar hängt diese Größe irgendwie mit der „Wahrscheinlichkeit" des Zustandes zusammen. Denn da die elementare Unordnung und der Mangel jeglicher Einzelkontrolle zum Wesen der Entropie gehört, so kann die mit der Vermehrung der Entropie verbundene Tendenz zum Ausgleich vorhandener Temperaturdifferenzen für den mechanischen oder elektrodynamischen Beobachter nur den Sinn haben, daß eine gleichmäßige Verteilung ungeordneter Elemente wahrscheinlicher ist als jede andere Verteilung.

Da nun der Begriff der Entropie, ebenso wie der Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, ein universeller ist, und da andererseits die Wahrscheinlichkeitssätze nicht minder universelle Bedeutung besitzen, so ist zu vermuten, daß der

[1] Zur Vermeidung eines Mißverständnisses möchte ich besonders hervorheben, daß die Frage, ob die Hypothese der elementaren Unordnung in der Natur wirklich überall erfüllt ist, durch die vorstehenden Betrachtungen nicht berührt wird. Hier sollte nur gezeigt werden, daß da, wo diese Hypothese nicht gilt, die natürlichen Vorgänge, vom thermodynamischen („makroskopischen") Standpunkt aus betrachtet, nicht eindeutig verlaufen.



Digitized by Google

Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit ein sehr enger sein wird. Wir stellen daher unseren ferneren Ausführungen folgenden Satz an die Spitze: Die Entropie eines physikalischen Systems in einem bestimmten Zustand hängt lediglich ab von der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes. Die Fruchtbarkeit dieses Satzes wird sich später in verschiedenen Fällen zeigen. Einen allgemeinen strengen Beweis desselben zu liefern werden wir aber hier nicht versuchen. Ja, ein derartiger Versuch würde offenbar an dieser Stelle nicht einmal einen Sinn haben. Denn solange die „Wahrscheinlichkeit" eines Zustandes nicht zahlenmäßig definiert ist, läßt sich der obige Satz auch nicht zahlenmäßig auf seine Richtigkeit prüfen. Man könnte sogar vielleicht auf den ersten Blick vermuten, daß er aus diesem Grunde überhaupt keinen bestimmten physikalischen Inhalt besitzt. Indessen läßt sich durch eine einfache Deduktion zeigen, daß man, ohne noch auf den Begriff der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes näher einzugehen, auf Grund des obigen Satzes doch schon in der Lage ist, die Art der Abhängigkeit der Entropie von der Wahrscheinlichkeit ganz allgemein zu fixieren.

**§ 119.** Bezeichnet nämlich $S$ die Entropie, $W$ die Wahrscheinlichkeit eines physikalischen Systems in einem bestimmten Zustand, so besagt der obige Satz, daß

$$S = f(W), \tag{162}$$

wobei $f(W)$ eine universelle Funktion des Arguments $W$ bedeutet. Wie man nun auch $W$ näher definieren möge, soviel läßt sich jedenfalls dem mathematischen Wahrscheinlichkeitsbegriffe als feststehend entnehmen, daß die Wahrscheinlichkeit eines Systems, das aus zwei voneinander ganz unabhängigen[1] Systemen zusammengesetzt ist, gleich dem Produkte der Wahrscheinlichkeiten der beiden Einzelsysteme ist. Denken wir uns z. B. als erstes System irgendeinen Körper auf der Erde, als zweites System einen durchstrahlten Hohlraum auf dem Sirius, so ist

[1] Die Bedingung, daß die beiden Systeme unabhängig voneinander sind, ist bekanntlich wesentlich für die Gültigkeit des Ausdrucks (163) für die zusammengesetzte Wahrscheinlichkeit. Daß sie es auch für die additive Zusammensetzung der Entropie ist, hat zuerst M. Laue nachgewiesen, an dem Falle optisch kohärenter Strahlen. Ann. d. Phys. 20, p. 365, 1906.

Digitized by Google

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich der irdische Körper in einem bestimmten Zustand 1, und zugleich die Hohlraumstrahlung in einem bestimmten Zustand 2 befindet:

$$W = W_1 \cdot W_2, \tag{163}$$

wenn $W_1$ und $W_2$ die Wahrscheinlichkeiten dafür sind, daß sich das betreffende System in dem betreffenden Zustande befindet. Sind nun $S_1$ und $S_2$ die Entropien der Einzelsysteme in den beiden Zuständen, so ist nach (162):

$$S_1 = f(W_1), \quad S_2 = f(W_2).$$

Aber nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist die Gesamtentropie beider voneinander unabhängigen (vgl. Anmerkung S. 116) Systeme: $S = S_1 + S_2$, folglich nach (162) und (163):

$$f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2).$$

Aus dieser Funktionalgleichung läßt sich $f$ berechnen. Differentiiert man nämlich auf beiden Seiten nach $W_1$, bei konstantem $W_2$, so kommt:

$$W_2 \dot{f}(W_1 W_2) = \dot{f}(W_1).$$

Differentiiert man ferner nach $W_2$, bei konstantem $W_1$, so kommt

$$\dot{f}(W_1 W_2) + W_1 W_2 \ddot{f}(W_1 W_2) = 0$$

oder

$$\dot{f}(W) + W \ddot{f}(W) = 0.$$

Das allgemeine Integral dieser Differentialgleichung zweiter Ordnung ist:

$$f(W) = k \log W + \text{const.} \qquad \text{Also nach (162):}$$

$$S = k \log W + \text{const},$$

wodurch die Abhängigkeit der Entropie von der Wahrscheinlichkeit allgemein bestimmt ist. Die universelle Integrationskonstante $k$ ist für ein irdisches System dieselbe wie für ein kosmisches, und wenn ihr numerischer Wert für dieses bestimmt ist, gilt er auch für jenes. Die zweite, additive, Integrationskonstante kann, ohne Beschränkung der Allgemeinheit, als multiplikative Konstante in die Größe $W$, die ja hier noch garnicht vollständig definiert ist, hineinbezogen werden, so daß die Gleichung einfacher lautet:

$$S = k \log W. \tag{164}$$

**§ 120.** Der logarithmische Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit ist von L. BOLTZMANN aufgedeckt worden, in seiner kinetischen Gastheorie.[1] Doch unterscheidet sich unsere Gleichung (164) ihrer Bedeutung nach in zwei wesentlichen Punkten von der BOLTZMANNschen.

Erstens fehlt bei BOLTZMANN der Faktor $k$, was damit zusammenhängt, daß BOLTZMANN nicht mit den wirklichen Molekülen, sondern immer nur mit gr.-Molekülen rechnete. Zweitens aber, was noch viel tiefgehender ist, bleibt bei BOLTZMANN, wie überhaupt in der gesamten klassischen Thermodynamik, die Entropie $S$ hinsichtlich einer additiven Konstanten unbestimmt, und dementsprechend bleibt in dem Werte der Wahrscheinlichkeit $W$ ein Proportionalitätsfaktor unbestimmt.

Im Gegensatz dazu schreiben wir der Entropie $S$ eine ganz bestimmte absolute Größe zu. Das ist ein Schritt von prinzipieller Tragweite, dessen Berechtigung sich nur durch Prüfung seiner Konsequenzen erweisen läßt. Er führt, wie wir sehen werden, mit Notwendigkeit zur „Quantenhypothese", und dadurch einerseits, für die strahlende Wärme, zu einem bestimmten Energieverteilungsgesetz der schwarzen Strahlung, andererseits, für die Körperwärme, zum NERNSTschen Wärmetheorem.

Zugleich mit der Entropie $S$ ist natürlich nach (164) auch die Wahrscheinlichkeit $W$ im absoluten Sinne bestimmt. Wir wollen die in dieser Weise fixierte Größe $W$ die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit" nennen, im Gegensatz zur „mathematischen Wahrscheinlichkeit", welcher sie proportional, aber nicht gleich ist. Denn während die mathematische Wahrscheinlichkeit bekanntlich ein echter Bruch ist, wird die thermodynamische Wahrscheinlichkeit, wie wir sehen werden, stets durch eine ganze Zahl ausgedrückt.

**§ 121.** Die Beziehung (164) enthält eine allgemeine Methode, um den Ausdruck der Entropie $S$ durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zu berechnen. Doch wird dieselbe natürlich erst dann von praktischem Nutzen, wenn die thermodynamische Wahrscheinlichkeit $W$ eines physikalischen Systems in einem gegebenen Zustand zahlenmäßig angegeben werden kann. Die

[1] L. BOLTZMANN, Vorlesungen über Gastheorie, 1, § 6.

Digitized by Google

Aufsuchung der allgemeinsten und präzisesten Definition dieser Größe gehört zu den wichtigsten Aufgaben der mechanischen bez. elektrodynamischen Wärmetheorie. Zunächst erfordert sie ein näheres Eingehen auf den Begriff des „Zustandes" eines physikalischen Systems.

Unter dem „Zustand" eines physikalischen Systems zu einer bestimmten Zeit verstehen wir den Inbegriff aller derjenigen voneinander unabhängigen Größen, durch welche der zeitliche Verlauf der in dem System stattfindenden Vorgänge, bei gegebenen Grenzbedingungen, eindeutig bestimmt wird; die Kenntnis des Zustandes ist also genau äquivalent der Kenntnis der „Anfangsbedingungen". Berücksichtigen wir nun die oben im § 113 angestellten Überlegungen, so erhellt, daß wir in der theoretischen Betrachtung zwei ganz verschiedene Arten von Zuständen unterscheiden müssen, die wir als „mikroskopischen" und als „makroskopischen" Zustand bezeichnen können. Der mikroskopische Zustand ist der Zustand, wie ihn der mechanische oder elektrodynamische Beobachter definiert, er umfaßt die Einzelwerte aller Koordinaten, Geschwindigkeiten, Feldstärken. Die mikroskopischen Vorgänge verlaufen nach den Gesetzen der Mechanik und Elektrodynamik vollständig eindeutig, für sie hat die Entropie und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik keine Bedeutung. Der makroskopische Zustand dagegen ist der Zustand des thermodynamischen Beobachters; ein makroskopischer Zustand umfaßt immer eine große Anzahl mikroskopischer Zustände, die er zu einem Mittelwert vereinigt. Die makroskopischen Vorgänge verlaufen nur dann eindeutig, im Sinne des zweiten Hauptsatzes, wenn die Hypothese der elementaren Unordnung (§ 117) erfüllt ist, sonst nicht.

**§ 122.** Wenn es sich jetzt um die Berechnung der Wahrscheinlichkeit $W$ eines Zustandes handelt, so versteht sich, daß der Zustand im makroskopischen Sinne aufzufassen ist. Die erste und wichtigste Frage, durch deren Beantwortung das ganze Problem der Hauptsache nach erledigt wird, ist nun: wodurch ist ein makroskopischer Zustand definiert?

Betrachten wir der Einfachheit halber zunächst einmal einen speziellen Fall: eine sehr große Anzahl $N$ einfacher gleichartiger Moleküle. Es handle sich lediglich um die räumliche

Digitized by Google

Anordnung dieser Moleküle innerhalb eines gegebenen Volumens $V$, ganz abgesehen von ihren Geschwindigkeiten, und um die Definition einer bestimmten makroskopischen Raumverteilung. Eine solche kann nicht darin bestehen, daß die Koordinaten aller Moleküle einzeln angegeben werden; denn das wäre eine bestimmte mikroskopische Verteilung. Es muß vielmehr für die Orte der Moleküle ein gewisser Spielraum gelassen werden, und dies kann nur dadurch geschehen, daß das ganze Volumen $V$ eingeteilt gedacht wird in eine Anzahl kleiner, aber endlicher Elementargebiete $G$, und daß angegeben wird, wie viele von den $N$ Molekülen in jedem einzelnen Elementargebiet liegen. Durch jede derartige Angabe ist eine bestimmte makroskopische Raumverteilung definiert. Auf die Art, wie die Moleküle innerhalb eines jeden Elementargebietes angeordnet sind, kommt es dabei nicht an; denn hier tritt als Ergänzung die Hypothese der elementaren Unordnung (§ 117) ein, welche trotz der mikroskopischen Unbestimmtheit die Eindeutigkeit des makroskopischen Zustandes verbürgt.

Wenn wir die Elementargebiete der Reihe nach durch die Nummern 1, 2, 3, . . . unterscheiden, und für irgend eine makroskopische Raumverteilung die Anzahl der in die einzelnen Elementargebiete fallenden Moleküle durch $N_1$, $N_2$, $N_3$, . . . bezeichnen, so entspricht jedem bestimmten Wertensystem der $N_1$, $N_2$, $N_3$, . . . eine bestimmte makroskopische Raumverteilung. Dabei ist natürlich:

$$N_1 + N_2 + N_3 + \ldots = N, \tag{165}$$

(oder, wenn man setzt:

$$\frac{N_1}{N} = w_1, \quad \frac{N_2}{N} = w_2, \ldots \tag{166}$$

$$w_1 + w_2 + w_3 + \ldots = 1 \tag{167}$$

Man kann $w_i$ auch bezeichnen als die „Verteilungsdichte" der Moleküle, oder als die mathematische Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einer gegebenen Raumverteilung ein beliebig herausgegriffenes Molekül im $i$-Elementargebiet liegt.

Hätten wir z. B. nur 10 Moleküle und 7 Elementargebiete, so würde eine bestimmte Raumverteilung dargestellt durch die Werte:

$$N_1 = 1,\ N_2 = 2,\ N_3 = 0,\ N_4 = 0,\ N_5 = 1,\ N_6 = 4,\ N_7 = 2, \tag{168}$$

Digitized by Google

welche besagen, daß in den 7 Elementargebieten der Reihe nach 1, 2, 0, 0, 1, 4, 2 Moleküle liegen.

**§ 123.** An die Definition einer makroskopischen Raumverteilung schließt sich nun sogleich auch die ihrer thermodynamischen Wahrscheinlichkeit $W$. Dieselbe ergibt sich aus der Überlegung, daß eine bestimmte Raumverteilung auf viele verschiedene Arten realisiert werden kann, nämlich durch viele verschiedene individuelle Zuordnungen oder „Komplexionen", je nachdem ein bestimmtes ins Auge gefaßtes Molekül in dieses oder in jenes Elementargebiet zu liegen kommt. Denn bei einer gegebenen Raumverteilung kommt es nur darauf an, wie viele, und nicht, welche Moleküle in jedem Elementargebiet liegen.

Die Anzahl aller bei einer bestimmten Raumverteilung möglichen Komplexionen setzen wir nun gleich der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit $W$ der Raumverteilung.

Um sich eine einzelne Komplexion zu versinnlichen, kann man die Moleküle mit Ziffern versehen, diese nebeneinander schreiben, von 1 bis $N$, und unter jede Molekülziffer die Nummer desjenigen Elementargebiets setzen, welchem das betreffende Molekül bei dieser Komplexion angehört. Für die oben beispielsweise angeführte Verteilung erhalten wir so als Ausdruck einer einzelnen dazugehörigen beliebig herausgegriffenen Komplexion das folgende Ziffernbild:

$$\left.\begin{array}{cccccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\ 6 & 1 & 7 & 5 & 6 & 2 & 2 & 6 & 6 & 7 \end{array}\right\} \qquad (169)$$

Hierdurch ist ausgedrückt, daß

das 2. Molekül . . . im 1. Elementargebiet,
„ 6. u. 7. Molekül . . „ 2. „
„ 4. Molekül . . . „ 5. „
„ 1., 5., 8. u. 9. Molekül „ 6. „
„ 3. u. 10. Molekül . „ 7. „ liegt.

Wie man durch einen Vergleich mit (168) unmittelbar erkennt, entspricht diese Komplexion in der Tat in allen Stücken der oben angegebenen Raumverteilung, und ebenso lassen sich leicht viele andere Komplexionen angeben, welche zu der nämlichen Raumverteilung gehören. Die gesuchte Zahl aller möglichen Komplexionen ergibt sich nun leicht durch die Betrachtung der

unteren der beiden Ziffernreihen (169). Denn da die Anzahl der Moleküle gegeben ist, so enthält die Ziffernreihe eine bestimmte Anzahl Stellen. Da ferner die Raumverteilung gegeben ist, so kommt jede Ziffer (d. h. jedes Elementargebiet) stets gerade so oft in der Reihe vor, als die Anzahl der Moleküle beträgt, die in dem betreffenden Elementargebiet liegen. Im übrigen bedingt jede Veränderung des Ziffernbildes eine neue individuelle Zuordnung der Moleküle zu den Gebieten, also eine neue Komplexion. Die Anzahl der möglichen Komplexionen, oder die thermodynamische Wahrscheinlichkeit $W$ der gegebenen Raumverteilung, ist also gleich der Anzahl der unter den genannten Bedingungen möglichen „Permutationen mit Wiederholung". In dem gewählten einfachen Zahlenbeispiel ergibt sich hierfür nach einer bekannten Formel der Ausdruck:

$$\frac{10!}{1!\,2!\,0!\,0!\,1!\,4!\,2!} = 37800.$$

Die Form dieses Ausdrucks ist so gewählt, daß sie leicht auf den allgemeinen Fall angewendet werden kann. Der Zähler enthält die Fakultät oder Faktorielle der Gesamtzahl $N$ der betrachteten Moleküle, der Nenner das Produkt der Fakultäten der Molekülzahlen $N_1$, $N_2$, $N_3$, . . . , welche in jedem einzelnen Elementargebiet liegen, und welche als gegebene große Zahlen zu betrachten sind. Daher erhalten wir für die gesuchte Wahrscheinlichkeit der gegebenen Raumverteilung:

$$W = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3!\ldots}. \tag{170}$$

Da die $N$ große Zahlen sind, so läßt sich für die Fakultäten derselben die Stirlingsche Formel anwenden, welche für eine große Zahl $n$ abgekürzt lautet:[1]

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n \tag{171}$$

Daraus folgt,mit Rücksicht auf (165):

$$W = \left(\frac{N}{N_1}\right)^{N_1}\left(\frac{N}{N_2}\right)^{N_2}\left(\frac{N}{N_3}\right)^{N_3}\ldots \tag{172}$$

**§ 124.** Genau dieselbe Methode wie bei der soeben betrachteten Raumverteilung läßt sich zur Definition des makro-

[1] Vgl. z. B. E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung (Leipzig, B. G. Teubner), p. 22, 1903. — H. Poincaré, Calcul des Probabilités (Paris, Gauthier-Villars), p. 85, 1912.

skopischen Zustandes und der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit benutzen in dem allgemeinen Falle, wo es sich nicht nur um die Koordinaten, sondern auch um die Geschwindigkeiten, die elektrischen Momente usw. der Moleküle handelt. Jeder thermodynamische Zustand eines Systems von $N$ Molekülen, im makroskopischen Sinne, ist definiert durch die Angabe der Anzahl der Moleküle $N_1$, $N_2$, $N_3$, . . . , welche in den Elementargebieten 1, 2, 3, . . . des „Zustandsraumes" enthalten sind. Nur ist dieser Zustandsraum nicht der gewöhnliche dreidimensionale Raum, sondern es ist ein idealer Raum von so viel Dimensionen, als Variable für jedes Molekül vorhanden sind. Im übrigen ist die Definition und die Berechnung der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit $W$ ganz die nämliche wie oben, und die Entropie des Zustandes ergibt sich danach aus (164), wenn man noch (166) berücksichtigt, als:

$$S = -kN\sum w_1 \log w_1 \tag{173}$$

wobei die Summe $\sum$ über alle Elementargebiete zu erstrecken ist. Wie man sieht, ist die Entropie in jedem Falle eine positive Größe.

**§ 125.** Durch die vorstehenden Entwicklungen ist die Berechnung der Entropie eines Systems von $N$ Molekülen in einem gegebenen thermodynamischen Zustand ganz allgemein zurückgeführt auf die einzige Aufgabe, die Größe $G$ der Elementargebiete des Zustandsraumes aufzufinden. Daß eine derartige ganz bestimmte endliche Größe wirklich existiert, ist der hier entwickelten Theorie im Gegensatz zur Boltzmannschen Theorie eigentümlich und bildet den Inhalt der sogenannten Quantenhypothese. Dieselbe ist, wie man sieht, eine unmittelbare Folgerung aus dem Satze des § 120, daß der Entropie $S$ ein absoluter Wert zukommt; denn dies bedingt nach (164) auch einen absoluten Wert für die Größe der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit $W$, welche ihrerseits nach § 123 durch die Anzahl der Komplexionen, also auch durch die Anzahl und Größe der zugrunde gelegten Elementargebiete bedingt ist. Da die verschiedenartigen Komplexionen alle gleichmäßig zum Wert der Wahrscheinlichkeit $W$ beitragen, so stellen die Elementargebiete des Zustandsraumes zugleich auch Gebiete

gleicher Wahrscheinlichkeit dar; denn sonst wären die Komplexionen nicht alle gleich wahrscheinlich.

Aber nicht nur die Größe, sondern auch die Form und die Lage der Elementargebiete muß eine ganz bestimmte sein. Denn da die Verteilungsdichte $w$ im allgemeinen von Elementargebiet zu Elementargebiet merklich variieren wird, so würde auch eine Abänderung der Form eines Elementargebietes, bei unveränderter Größe, im allgemeinen zu einer Änderung des Wertes von $w$ und dadurch von $S$ führen. Nur in speziellen Fällen, nämlich wenn die Verteilungsdichten $w$ sehr klein sind, kann, wie wir sehen werden, die absolute Größe der Elementargebiete insofern physikalisch belanglos werden, als sie sich für die Entropie nur in einer additiven Konstanten geltend macht. Das tritt z. B. ein bei hohen Temperaturen, großen Volumina, langsamen Schwingungen (idealer Gaszustand, § 132, Rayleigh-sches Strahlungsgesetz, § 159). Für solche Grenzfälle kann man daher, wie es die statistische Mechanik bisher stets tat, ohne merklichen Fehler $G$ im makroskopischen Sinne unendlich klein annehmen. Aber sobald die Verteilungsdichten $w$ merkliche Werte besitzen, reicht die klassische statistische Mechanik nicht mehr aus.

**§ 126.** Wenn es sich nun um die Feststellung der Größe $G$ der Elementargebiete gleicher Wahrscheinlichkeit handelt, so bieten hierfür die Sätze der klassischen statistischen Mechanik, die ja in gewissen Grenzfällen zu richtigen Resultaten führen, einen bestimmten Fingerzeig.

Bedeuten $q_1$, $q_2$, $q_3$, ... die „allgemeinen Koordinaten", $p_1$, $p_2$, $p_3$, ... die dazugehörigen „Impulskoordinaten" oder „Momente", welche den mikroskopischen Zustand eines einzelnen Moleküls bestimmen, so enthält der Zustandsraum (§ 124) ebensoviel Dimensionen als es Koordinaten $q$ und Momente $p$ für jedes Molekül gibt. Das Elementargebiet der Wahrscheinlichkeit ist nun nach der klassischen statistischen Mechanik identisch mit dem (makroskopisch) unendlich kleinen Element des Zustandsraumes:[1]

$$(174) \qquad dq_1 \cdot dq_2 \cdot dq_3 \ldots dp_1 \cdot dp_2 \cdot dp_3 \ldots$$

[1] Vgl. z. B. L. Boltzmann, Gastheorie II, p. 62 ff., 1898, oder J. W. Gibbs, Elementary Principles in Statistical Mechanics, Chapter I, 1902.

Digitized by Google

Nach der Quantenhypothese dagegen besitzt jedes Elementargebiet der Wahrscheinlichkeit eine bestimmte endliche Größe:

$$G = \int d\varphi_1 \cdot d\varphi_2 \cdot d\varphi_3 \ldots d\psi_1 \cdot d\psi_2 \cdot d\psi_3 \ldots, \quad (175)$$

deren Wert für alle verschiedenen Elementargebiete der nämliche ist, im übrigen aber von der Art des betrachteten Molekülsystems abhängt. Die Form und Lage der einzelnen Elementargebiete sind durch die Grenzen des Integrals bestimmt und müssen in jedem einzelnen Fall besonders festgestellt werden.

## Zweites Kapitel. Ideales einatomiges Gas.

**§ 127.** Im vorigen Kapitel wurde die Berechtigung und die Notwendigkeit der Einführung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen in die mechanische und in die elektrodynamische Theorie der Wärme nachgewiesen, und aus dem allgemeinen Zusammenhang der Entropie $S$ mit der Wahrscheinlichkeit $W$, welcher in der Gleichung (164) ausgedrückt ist, eine Methode abgeleitet, um die Entropie eines physikalischen Systems in einem gegebenen Zustand zu berechnen. Bevor nun diese Methode zur Bestimmung der Entropie der strahlenden Wärme angewendet wird, soll sie in diesem Kapitel dazu benutzt werden, um die Entropie eines idealen einatomigen Gases in einem beliebig gegebenen Zustand zu berechnen. Das Wesentliche dieser Berechnung findet sich zwar schon in den Untersuchungen von L. Boltzmann[1] über die mechanische Theorie der Wärme; indessen wird es sich doch empfehlen, hier auf jenen ganz einfachen Fall besonders einzugehen, einmal um die Berechnungsweise und die physikalische Bedeutung der mechanischen Entropie mit derjenigen der Strahlungsentropie bequemer vergleichen zu können, dann aber hauptsächlich deshalb, um die Unterschiede gegen die Boltzmannsche Behandlung, also namentlich die Bedeutung der universellen Konstanten $k$ und der endlichen Elementargebiete $G$ klar hervortreten zu lassen; und dazu genügt die Behandlung eines speziellen Falles.

[1] L. Boltzmann, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien (II) **76**, p. 373, 1877. Vgl. auch Gastheorie **I**, p. 38, 1896.

Digitized by Google

**§ 128.** Wir denken uns also $N$ einatomige gleichartige Gasmoleküle in einem beliebig gegebenen thermodynamischen Zustand und suchen die entsprechende Entropie. Der Zustandsraum wird gebildet von den 3 Koordinaten $x\,y\,z$ und den 3 dazugehörigen Momenten $m\,\xi$, $m\,\eta$, $m\,\zeta$ eines Moleküls, wenn wir mit $m$ die Masse, mit $\xi$, $\eta$, $\zeta$ die Geschwindigkeitskomponenten bezeichnen. Diese Größen sind also für die $\varphi$ und $\psi$ in § 126 einzusetzen. Dann erhalten wir aus (175) für die Größe $G$ eines Elementargebiets das sechsfache Integral:

$$G = m^3 \int d\sigma \tag{176}$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$dx \cdot dy \cdot dz \cdot d\xi \cdot d\eta \cdot d\zeta = d\sigma\,. \tag{177}$$

Wenn die Elementargebiete bekannt sind, so ist, da der makroskopische Zustand des Molekülsystems als gegeben vorausgesetzt wurde, auch die Anzahl $N_1$, $N_2$, $N_3$ . . . der Moleküle bekannt, welche in den einzelnen Elementargebieten liegen. Damit sind die Verteilungsdichten $w_1$, $w_2$, $w_3$ . . . (166) gegeben, und die Entropie des Zustandes ergibt sich unmittelbar aus (173).

**§ 129.** Die theoretische Bestimmung von $G$ ist eine ebenso schwierige wie wichtige Aufgabe. Wir wollen uns daher hier von vornherein auf den speziellen Fall beschränken, daß die Verteilungsdichte $w$ sich von Elementargebiet zu Elementargebiet nur sehr wenig ändert, — das Charakteristikum des idealen Gaszustandes. Dann läßt sich die Summierung über alle Elementargebiete ersetzen durch die Integration über den ganzen Zustandsraum. Es ist nämlich nach (176) und (167):

$$\sum w_1 = \sum w_1 \cdot \frac{m^3}{G} \int d\sigma = \frac{m^3}{G} \int w\, d\sigma = 1\,, \tag{178}$$

wo nun $w$ nicht mehr als unstetige Funktion der Ordnungszahl des Elementargebiets, sondern als stetige Funktion der Variabeln $x$, $y$, $z$, $\xi$, $\eta$, $\zeta$ des Zustandsraumes gedacht ist. Da das ganze Zustandsgebiet sehr viele Elementargebiete umfaßt, so folgt aus der langsamen Veränderlichkeit der Verteilungsdichte $w$, mit Rücksicht auf (167), daß $w$ durchweg einen kleinen Wert besitzt.

Ganz ebenso ergibt sich für die Entropie des Gases nach (173) der Wert:

$$S = -\,k\,N \cdot \sum w_1 \log w_1 = -\,k\,N \frac{m^3}{G} \int w \log w\, d\sigma\,. \tag{179}$$

Digitized by Google

Durch die Verteilungsdichten $w$ ist natürlich auch die gesamte Energie $E$ des Gases bestimmt. Wenn $w$ in jedem Elementargebiet hinreichend klein ist, so sind die in einem Elementargebiet enthaltenen Moleküle durchschnittlich so weit voneinander entfernt, daß ihre Energie nur von den Geschwindigkeiten abhängt, also:

$$\begin{aligned} E &= \sum N_1 \cdot \tfrac{1}{2} m (\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) + E_0 \\ &= N \cdot \sum w_1 \cdot \tfrac{1}{2} m (\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) + E_0 \end{aligned} \qquad (180)$$

wo $\xi_1\, \eta_1\, \zeta_1$ irgend eine in das Elementargebiet 1 fallende Geschwindigkeit, und $E_0$ die als unveränderlich gedachte innere Energie der ruhenden Moleküle bedeutet.

Statt dessen können wir nach (176) wieder schreiben:

$$E = \frac{m^3 N}{2\,G} \int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\, w\, d\sigma + E_0 . \qquad (181)$$

**§ 130.** Jetzt fragen wir nach dem Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist dieser Zustand vor allen andern dadurch ausgezeichnet, daß bei gegebenem Volumen $V$ und gegebener Energie $E$ des Gases die Entropie $S$ ihr Maximum besitzt. Wir wollen also das Volumen

$$V = \iiint dx\, dy\, dz \qquad (182)$$

und die Energie $E$ des Gases als gegeben betrachten. Dann lautet die Gleichgewichtsbedingung $\delta S = 0$ nach (179):

$$\sum (\log w_1 + 1)\, \delta w_1 = 0 ,$$

gültig für alle beliebigen Variationen der Verteilungsdichten $w$, welche nach (167) und (180) den Bedingungen genügen:

$$\sum \delta w_1 = 0 \quad \text{und} \quad \sum (\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2)\, \delta w_1 = 0 .$$

Dies ergibt für das thermodynamische Gleichgewicht als hinreichende und notwendige Bedingung für jede einzelne aller Verteilungsdichten $w$:

$$\log w + \beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \text{const} = 0$$

oder:

$$w = \alpha \cdot e^{-\beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \qquad (183)$$

wo $\alpha$ und $\beta$ Konstante sind. Im Gleichgewichtszustand ist also die Raumverteilung der Moleküle unabhängig von $x, y, z$, d. h. makroskopisch gleichmäßig, und die Geschwindigkeitsverteilung ist die bekannte Maxwellsche.

**§ 131.** Die Werte der Konstanten $\alpha$ und $\beta$ ergeben sich aus denen von $V$ und $E$. Denn die Substitution des gefundenen Ausdrucks von $w$ in (178) liefert, im Hinblick auf (177) und (182):

$$\frac{G}{m^3} = \alpha V \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \alpha V \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}},$$

und die Substitution von $w$ in (181) liefert:

$$E = E_0 + \frac{\alpha m^4 N V}{2G} \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int (\xi^2+\eta^2+\zeta^2) e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

$$E = E_0 + \frac{3\alpha m^4 N V}{4G} \cdot \frac{1}{\beta}\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Daraus folgt

(184) $$\alpha = \frac{G}{V}\left(\frac{3N}{4\pi m (E-E_0)}\right)^{\frac{3}{2}}$$

(185) $$\beta = \frac{3}{4} \cdot \frac{Nm}{E-E_0},$$

und daraus endlich nach (179) der Ausdruck der Entropie $S$ des Gases im Gleichgewichtszustand bei gegebenen Werten von $N$, $V$ und $E$:

(186) $$S = kN \cdot \log\left\{\frac{V}{G}\left(\frac{4\pi e m (E-E_0)}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}.$$

**§ 132.** Die hier durchgeführte Bestimmung der Entropie eines idealen einatomigen Gases stützt sich lediglich auf den allgemeinen durch die Gleichung (164) ausgedrückten Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit; insbesondere haben wir bei unserer Berechnung an keiner Stelle von irgend einem speziellen Satz der Lehre von den Gasen Gebrauch gemacht. Daher ist es von Wichtigkeit, zu sehen, wie nun aus dem gefundenen Ausdruck der Entropie das gesamte thermodynamische Verhalten eines einatomigen Gases, namentlich die Zustandsgleichung und die Werte der spezifischen Wärme, direkt mittels der Hauptsätze der Thermodynamik erschlossen werden kann. Denn aus der allgemeinen thermodynamischen Definitionsgleichung der Entropie:

(187) $$dS = \frac{dE + p\,dV}{T}$$

ergeben sich die partiellen Differentialquotienten von $S$ nach $E$ und nach $V$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{p}{T}.$$

Digitized by Google

Folglich für unser Gas, mit Benutzung von (186):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{3}{2}\frac{kN}{E-E_0} = \frac{1}{T}. \tag{188}$$

und

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{kN}{V} = \frac{p}{T}. \tag{189}$$

Die zweite dieser Gleichungen:

$$p = \frac{kNT}{V} \tag{190}$$

enthält die Gesetze von Boyle, Gay Lussac und Avogadro, das letztere deshalb, weil der Druck nur von der Anzahl $N$, nicht von der Beschaffenheit der Moleküle abhängt. Schreibt man sie in der gewöhnlichen Form:

$$p = \frac{RnT}{V}, \tag{191}$$

wo $n$ die Anzahl der Grammoleküle oder der Mole des Gases, bezogen auf $O_2 = 32$ g, und $R$ die absolute Gaskonstante bezeichnet:

$$R = 831 \cdot 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{grad}}, \tag{192}$$

so ergibt sich durch Vergleichung:

$$k = \frac{Rn}{N}. \tag{193}$$

Nennen wir also $\omega$ das Verhältnis der Molzahl zur Molekülzahl, oder, was dasselbe ist, das Verhältnis der Molekülmasse zur Molmasse, $\omega = \frac{n}{N}$, so kommt:

$$k = \omega R. \tag{194}$$

Hieraus kann man, wenn $\omega$ gegeben ist, die universelle Konstante $k$ berechnen, und umgekehrt. Nach (190) ist diese Konstante $k$ nichts anderes als die absolute Gaskonstante, wenn man sie nicht auf Mole, sondern auf Moleküle bezieht.

Die Gleichung (188) lautet:

$$E - E_0 = \tfrac{3}{2} kNT. \tag{195}$$

Da nun andererseits die Energie eines idealen Gases:

$$E = Anc_v T + E_0, \tag{196}$$

wo $c_v$ die Wärmekapazität eines Mol bei konstantem Volumen in Kalorien, $A$ das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet:

(197) $$A = 419 \cdot 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cal}},$$

so folgt:

$$c_v = \frac{3}{2} \frac{kN}{An}$$

und mit Berücksichtigung von (193):

(198) $$c_v = \frac{3}{2} \frac{R}{A} = \frac{3}{2} \cdot \frac{831 \cdot 10^5}{419 \cdot 10^5} = 3{,}0$$

als Molwärme irgend eines einatomigen Gases bei konstantem Volumen in Kalorien.[1]

Für die Molwärme $c_p$ bei konstantem Druck folgt aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik:

$$c_p - c_v = \frac{R}{A},$$

also mit Rücksicht auf (198):

(199) $$c_p = \frac{5}{2} \frac{R}{A}, \qquad \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3},$$

wie für einatomige Gase bekannt.

Die lebendige Kraft $L$ der Gasmoleküle ergibt sich aus (195) zu:

(200) $$L = E - E_0 = \tfrac{3}{2} NkT.$$

**§ 133.** In den vorstehenden Beziehungen, welche sich alle lediglich aus der Identifizierung des mechanischen Ausdruckes (186) mit dem thermodynamischen Ausdruck (187) der Entropie ergeben und dadurch die Leistungsfähigkeit der entwickelten Theorie beweisen, spielt eine additive Konstante im Ausdruck der Entropie keine Rolle, und daher kommt es hierbei auch nicht auf die Größe $G$ des Elementargebietes der Wahrscheinlichkeit an. Dies ist der Standpunkt der klassischen Theorie. Die Quantenhypothese aber geht weiter, da sie den absoluten Wert der Entropie festlegt und somit zu dem nämlichen Ziele führt wie das Nernstsche Wärmetheorem. Nach diesem ist nämlich die „charakteristische Funktion" eines idealen Gases,[2] in den hier angewandten Bezeichnungen:

$$\Phi = S - \frac{E + pV}{T} = n\left(A c_p \log T - R \log p + a - \frac{b}{T}\right),$$

[1] Vgl. F. Richarz, Wied. Ann. **67**, p. 705, 1899.

[2] Z. B. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig, Veit & Comp. 1911, § 287, Gleichung (267).

Digitized by Google

wo $a$ die NERNSTsche „chemische Konstante“ und $b$ die Energiekonstante bedeutet.

Andererseits liefern die vorstehenden Formeln (186), (188) und (189) für dieselbe Funktion $\Phi$ den Ausdruck:

$$\Phi = N\left(\tfrac{5}{2} k \log T - k \log p + a'\right) - \frac{E_0}{T},$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$a' = k \log\left\{\frac{k N}{e G} \cdot (2 \pi m k)^{\frac{3}{2}}\right\}.$$

Der Vergleich der beiden Ausdrücke von $\Phi$ ergibt mit Rücksicht auf (199) und (193) vollkommene Übereinstimmung, wenn:

$$a = \frac{N}{n} a' = R \log\left\{\frac{N k^{\frac{5}{2}}}{e G} (2 \pi m)^{\frac{3}{2}}\right\}, \qquad (201)$$

$$b = \frac{E_0}{n}.$$

Damit ist die Beziehung zwischen der chemischen Konstante $a$ des Gases und dem Elementargebiet der Wahrscheinlichkeit $G$ ausgedrückt.[1]

Wie man sieht, ist $G$ proportional der gesamten Molekülzahl $N$. Setzen wir also $G = N.g$, so ist $g$, das molekulare Elementargebiet, nur von der chemischen Natur des Gases abhängig.

Es versteht sich, daß die Größe $g$ in enger Beziehung stehen muß zu dem, einstweilen noch gänzlich unbekannten, Gesetz, nach welchem die Moleküle mikroskopisch aufeinander wirken. Ob der Wert von $g$ mit der Beschaffenheit der Moleküle variiert, oder ob er für alle Molekülgattungen der nämliche ist, mag hier noch dahingestellt bleiben.

Wäre $g$ bekannt, so könnte man aus (201) die NERNSTsche chemische Konstante $a$ des Gases berechnen und dadurch die Theorie prüfen. Einstweilen ist nur der umgekehrte Weg gangbar, $g$ aus $a$ zu berechnen. Denn bekanntlich läßt sich $a$ direkt messen durch die Spannung des gesättigten Dampfes, die bei hinreichend tiefen Temperaturen der einfachen Gleichung[2] genügt:

$$\log p = \frac{5}{2} \log T - \frac{A r_0}{R T} + \frac{a}{R} \qquad (202)$$

[1] Vgl. auch O. SACKUR, Ann. d. Phys. **36**, p. 958, 1911, NERNST-Festschrift, p. 405, 1912, und H. TETRODE, Ann. d. Phys. **38**, p. 434, 1912.

[2] M. PLANCK, a. a. O. § 288, Gleichung (271).

($r_0$ die Verdampfungswärme eines Mol bei 0° C. in Kalorien.) Ist $a$ durch Messung gefunden, so ergibt sich daraus die Größe $g$ des molekularen Elementargebiets nach (201):

$$g = (2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}} \cdot e^{-\frac{a}{R}-1}. \tag{203}$$

Hierbei ist es nützlich, die Dimensionen zu beachten. Nach (176) ist $g$ von der Dimension [erg³ sec³]. Dasselbe ergibt sich aus der vorliegenden Gleichung, wenn man bedenkt, daß die Dimension der chemischen Konstante $a$ nicht etwa die von $R$ ist, sondern nach (202) die von $R \log \frac{p}{T^{\frac{5}{2}}}$.

**§ 134.** Wir können hieran sogleich noch eine quantitative Beziehung knüpfen. Alle vorstehenden Berechnungen beruhen nämlich auf der Voraussetzung, daß die Verteilungsdichte $w$, und also auch die Konstante $\alpha$ in (183) klein ist (§ 129). Nehmen wir also den Wert von $\alpha$ aus (184) und berücksichtigen (188), (189) und (201), so ergibt sich, daß

$$\frac{p}{T^{\frac{5}{2}}} \cdot e^{-\frac{a}{R}-1} \quad \text{eine kleine Zahl}$$

sein muß. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so kann das Gas nicht im idealen Zustand sein. Für den gesättigten Dampf folgt dann aus (202), daß $e^{-\frac{A r_0}{R T}}$ klein ist. Damit also ein gesättigter Dampf als im idealen Gaszustand befindlich angenommen werden kann, muß die Temperatur $T$ jedenfalls kleiner sein als $\frac{A}{R} r_0$ oder $\frac{r_0}{2}$. — Der klassischen Thermodynamik ist eine derartige Einschränkung fremd.

## Drittes Kapitel.
## Ideale lineare Oszillatoren.

**§ 135.** Das Hauptproblem der Theorie der Wärmestrahlung, dessen Lösung in diesem Kapitel vorbereitet werden soll, ist die Bestimmung der Energieverteilung in dem von der schwarzen Strahlung gelieferten Normalspektrum, oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Auffindung der im allgemeinen Ausdruck des Wienschen Verschiebungsgesetzes (119) noch unbestimmt ge-

Digitized by

lassenen Funktion, welche die Entropie einer Strahlung in Beziehung bringt zu ihrer Energie. Da nun, wie wir im § 48 gesehen haben, die normale Energieverteilung in einem diathermanen Medium nur dadurch zustande kommt, daß das Medium in Strahlungsaustausch mit einer emittierenden und absorbierenden Substanz tritt, so wird es zur Behandlung dieser Aufgabe nötig sein, näher als bisher auf diejenigen Vorgänge einzugehen, welche die Entstehung und die Vernichtung der Wärmestrahlen bedingen, also auf den Akt der Emission und den der Absorption. Bei der Kompliziertheit dieser Vorgänge und der Schwierigkeit, darüber irgendwelche bestimmte Einzelheiten in Erfahrung zu bringen, wäre es freilich gänzlich aussichtslos, auf diesem Wege irgendwelche sichere Resultate zu gewinnen, wenn nicht als zuverlässiger Führer in diesem dunkeln Gebiete der im § 51 abgeleitete KIRCHHOFFsche Satz benutzt werden könnte, welcher besagt, daß ein rings durch spiegelnde Wände abgeschlossenes Vakuum, in welchem beliebige emittierende und absorbierende Körper in beliebiger Anordnung verstreut sind, im Laufe der Zeit den stationären Zustand der schwarzen Strahlung annimmt, der vollständig bestimmt ist durch einen einzigen Parameter: die Temperatur, und insbesondere nicht abhängt von der Anzahl, der Beschaffenheit und der Anordnung der ponderablen Körper. Es ist also zur Untersuchung der Eigenschaften des Zustandes der schwarzen Strahlung ganz gleichgültig, welcher Art die Körper sind, welche man im Vakuum befindlich voraussetzt, ja es kommt nicht einmal darauf an, ob solche Körper in der Natur wirklich irgendwo vorkommen, sondern nur darauf, ob ihre Existenz und ihre Eigenschaften mit den Gesetzen der Elektrodynamik und der Thermodynamik überhaupt verträglich sind. Sobald es nur gelingt, für irgend eine beliebig herausgegriffene spezielle Art und Anordnung emittierender und absorbierender Systeme einen Strahlungszustand im umgebenden Vakuum nachzuweisen, der sich durch absolute Stabilität auszeichnet, so kann dieser Zustand kein anderer sein als der der schwarzen Strahlung.

Von der durch diesen Satz gewährleisteten Freiheit Gebrauch machend, wählen wir uns nun unter allen emittierenden und absorbierenden Systemen das denkbar einfachste aus, nämlich eine große Anzahl $N$ von gleichartigen ruhenden Oszillatoren,

Digitized by Google

ein jeder bestehend aus zwei mit gleichen Elektrizitätsmengen von entgegengesetztem Vorzeichen geladenen Polen, welche auf einer festen gerade gerichteten Linie, der Achse des Oszillators, gegeneinander beweglich sind.

Allgemeiner und den natürlichen Verhältnissen näher angepaßt wäre es freilich, die Schwingungen eines Oszillators, wie sie durch die Bewegungen der beiden Pole bedingt werden, statt mit einem einzigen, mit drei Graden von Bewegungsfreiheit auszustatten, d. h. dieselben nicht geradlinig, sondern räumlich vorauszusetzen. Indessen können wir uns nach der oben dargelegten prinzipiellen Überlegung, ohne eine wesentliche Einbuße in der Allgemeinheit unserer hier beabsichtigten Schlußfolgerungen befürchten zu müssen, von vornherein auf die Behandlung einer einzigen Komponente beschränken.

Dagegen könnte es prinzipielle Bedenken erregen, daß wir uns die Schwerpunkte der Oszillatoren als ruhend vorstellen, da doch nach der kinetischen Gastheorie in Substanzen von endlicher Temperatur alle darin enthaltenen frei beweglichen materiellen Partikel im Mittel eine bestimmte endliche kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung besitzen. Indessen läßt sich auch dies Bedenken heben durch die Erwägung, daß mit der kinetischen Energie noch nicht die Geschwindigkeit festgelegt ist. Man braucht nur einen Oszillator, etwa in seinem positiven Pole, mit einer verhältnismäßig bedeutenden, elektrodynamisch vollkommen unwirksamen trägen Masse belastet zu denken, um seine Geschwindigkeit, bei bestimmter kinetischer Energie, unter jeden beliebigen Betrag herabzudrücken. Diese Überlegung hält natürlich auch dann noch Stand, wenn man, wie es jetzt mehrfach geschieht, alle Trägheit auf elektrodynamische Wirkungen zurückführt. Denn diese Wirkungen sind jedenfalls von ganz anderer Art als die im folgenden zu betrachtenden, und können sie daher nicht beeinflussen.

Der Zustand eines derartigen Oszillators sei vollständig bestimmt durch sein „Moment“ $f(t)$, d. h. durch das Produkt aus der elektrischen Ladung des auf der positiven Seite der Achse gelegenen Poles in den Polabstand, und durch dessen Differentialquotienten nach der Zeit:

$$\frac{df(t)}{dt} = \dot{f}(t). \tag{204}$$

Digitized by

Die Energie des Oszillators sei von der folgenden einfachen Form:

$$U = \tfrac{1}{2} K f^2 + \tfrac{1}{2} L \dot{f}^2, \tag{205}$$

wobei $K$ und $L$ positive Konstante bezeichnen, die von der Natur des Oszillators in irgend einer, hier nicht näher zu erörternden Weise abhängen.

Würde ein Oszillator bei seinen Schwingungen Energie weder absorbieren noch emittieren, so würde seine Schwingungsenergie $U$ konstant bleiben, und man hätte:

$$dU = K f df + L \dot{f} d\dot{f} = 0 \tag{205a}$$

oder mit Rücksicht auf (204):

$$K f(t) + L \ddot{f}(t) = 0. \tag{206}$$

Als allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung ergibt sich eine rein periodische Schwingung:

$$f = C \cos(2\pi \nu t - \vartheta), \tag{207}$$

wobei $C$ und $\vartheta$ die Integrationskonstanten, und $\nu$ die Schwingungszahl pro Zeiteinheit bedeutet:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{L}}. \tag{208}$$

**§ 136.** Wenn nun das angenommene Oszillatorensystem sich in einem von Wärmestrahlen durchzogenen Raum befindet, so wird im allgemeinen die Schwingungsenergie $U$ eines Oszillators nicht konstant bleiben, sondern sich durch Absorption und Emission von Energie fortgesetzt verändern. Ohne einstweilen auf die Gesetze näher einzugehen, denen diese Vorgänge unterworfen sind, wollen wir einmal, ganz ohne Rücksicht auf das umgebende Strahlungsfeld, irgend einen beliebig gegebenen thermodynamischen Zustand der Oszillatoren ins Auge fassen und dessen Entropie berechnen. Wir verfahren dabei genau nach dem Muster der in den beiden vorigen Kapiteln angestellten Überlegungen, indem wir an jeder Stelle den durch die Eigentümlichkeiten des vorliegenden Falles bedingten Verhältnissen Rechnung tragen.

Die erste Frage lautet: wodurch ist ein thermodynamischer Zustand des betrachteten Systems bestimmt? Nach § 124 müssen hierfür die Zahlen $N_1$, $N_2$, $N_3$, ... der Oszillatoren gegeben sein, welche in den Elementargebieten 1, 2, 3, ... des „Zustands-

Digitized by Google

raumes“ liegen. Der Zustandsraum eines Oszillators enthält diejenigen Koordinaten, welche den mikroskopischen Zustand des Oszillators bestimmen, also im vorliegenden Falle nur zwei, nämlich das Moment $f$ und dessen Änderungsgeschwindigkeit $\dot{f}$, bezw. die entsprechende Impulsgröße:

$$\psi = L\dot{f}. \tag{209}$$

Das Elementargebiet der Zustandsebene ist nach der Quantenhypothese (§ 126) das zweifache Integral:

$$\iint df \cdot d\psi = h. \tag{210}$$

Die Größe $h$ ist für alle Elementargebiete die nämliche, sie könnte aber, a priori genommen, noch von der Art des betrachteten Systems abhängen, z. B. von der Schwingungszahl $\nu$ der Oszillatoren. Indessen führt die folgende einfache Überlegung dazu, $h$ als eine universelle Konstante anzunehmen. Wir wissen aus dem verallgemeinerten Wienschen Verschiebungsgesetz (Gleichung (119)), daß in der universellen Funktion, welche die Entropiestrahlung als abhängig von der Energiestrahlung ergibt, eine universelle Konstante von der Dimension $\frac{c^3 u}{\nu^3}$, d. h. von der Dimension einer Wirkungsgröße: [erg sec] auftreten muß. Nun besitzt die Größe $h$ nach (210) gerade diese nämliche Dimension, weshalb wir sie auch als „Wirkungselement“ oder als „elementares Wirkungsquantum“ bezeichnen können. Wenn also nicht noch eine zweite Konstante ins Spiel kommt, so kann $h$ nicht noch von anderen physikalischen Größen abhängen.

**§ 137.** Der Hauptunterschied gegenüber den Rechnungen im vorigen Kapitel für ein ideales Gas besteht darin, daß wir hier die Verteilungsdichten $w_1$, $w_2$, $w_3$, ... der Oszillatoren auf die einzelnen Elementargebiete nicht, wie in § 129, als von Gebiet zu Gebiet sehr wenig veränderlich annehmen. Infolgedessen sind die $w$ nicht klein, sondern endliche echte Brüche, und die Summation über die Elementargebiete läßt sich nicht als Integration schreiben.

Was zunächst die Form der Elementargebiete betrifft, so führt der Umstand, daß bei den ungestörten Schwingungen eines Oszillators die Phase sich fortwährend ändert, während die Amplitude konstant bleibt, zu dem Schluß, daß für den makro-

Digitized by Google

skopischen Zustand der Oszillatoren nur die Amplituden, nicht aber die Phasen in Betracht kommen, mit anderen Worten, daß die Elementargebiete in der $(f\psi)$-Ebene begrenzt werden von Kurven $C =$ konst., d. h. von Ellipsen, da nach (207) und (209):

$$\left(\frac{f}{C}\right)^2 + \left(\frac{\psi}{2\pi\nu L C}\right)^2 = 1. \tag{211}$$

Die Halbachsen einer solchen Ellipse sind:

$$a = C \quad \text{und} \quad b = 2\pi\nu L C. \tag{212}$$

Demnach sind die Elementargebiete $1, 2, 3, \ldots n, \ldots$ die konzentrischen, ähnlichen und ähnlich liegenden elliptischen Ringflächen, welche bestimmt werden durch die ansteigenden Werte von $C$:

$$0,\ C_1,\ C_2,\ C_3,\ \ldots\ C_{n-1},\ C_n,\ \ldots \tag{213}$$

Das $n$. Elementargebiet ist dasjenige, welches begrenzt wird von den Ellipsen $C = C_{n-1}$ und $C = C_n$. Das 1. Elementargebiet ist die Vollellipse $C_1$. Alle diese Ringflächen haben den nämlichen Flächeninhalt $h$, welcher sich ergibt durch Subtraktion des Flächeninhalts der Vollellipse $C_{n-1}$ von dem Flächeninhalt der Vollellipse $C_n$, also:

$$h = (a_n b_n - a_{n-1} b_{n-1})\pi, \text{ oder nach (212):}$$
$$h = (C_n^2 - C_{n-1}^2) 2\pi^2 \nu L,$$

gültig für $n = 1, 2, 3, \ldots$

Nimmt man dazu, daß $C_0 = 0$, so folgt hieraus:

$$C_n^2 = \frac{n h}{2\pi^2 \nu L}. \tag{214}$$

Die Halbachsen der Grenzellipsen verhalten sich also wie die Quadratwurzeln der ganzen Zahlen.

**§ 138.** Der thermodynamische Zustand des Oszillatorensystems ist dadurch fixiert, daß die Verteilungsdichten $w_1$, $w_2$, $w_3$, ... der Oszillatoren auf die einzelnen Elementargebiete gegeben sind. Innerhalb eines Elementargebiets entspricht die Verteilung der Oszillatoren dem Gesetz der elementaren Unordnung (§ 122), d. h. sie ist nahezu gleichmäßig.

Diese Daten genügen, um sowohl die Entropie $S$ als auch die Energie $E$ des Systems in dem gegebenen Zustand zu berechnen, die erstere Größe unmittelbar nach (173), die letztere mit Hilfe von (205). Hierbei ist zu beachten, daß man, da die Energie innerhalb eines Elementargebiets merklich variiert, zur

Digitized by Google

Berechnung der Energie $E_n$ aller derjenigen Oszillatoren, welche im $n$. Elementargebiet liegen, eine Integration ausführen muß. Dann ist die Gesamtenergie $E$ des Systems:

$$E = E_1 + E_2 + \ldots + E_n + \ldots \tag{215}$$

$E_n$ läßt sich mit Hilfe des Satzes berechnen, daß innerhalb eines jeden Elementargebiets die Oszillatoren gleichmäßig verteilt sind. Wenn das $n$. Elementargebiet im ganzen $N_n$ Oszillatoren enthält, so entfallen auf die Flächeneinheit $\frac{N_n}{h}$ Oszillatoren, mithin auf das Flächenelement $\frac{N_n}{h} \cdot df \cdot d\psi$ Oszillatoren. Daher ist:

$$E_n = \frac{N_n}{h} \cdot \iint U df d\psi .$$

Zur Ausführung der Integration benutzen wir statt $f$ und $\psi$, im Hinblick auf (211), die Variabeln $C$ und $\varphi$:

$$f = C\cos\varphi , \qquad \psi = 2\pi\nu L C \sin\varphi . \tag{216}$$

Dann ist

$$E_n = 2\pi\nu L \cdot \frac{N_n}{h} \cdot \iint UC dC d\varphi .$$

Zu integrieren ist über $\varphi$ von 0 bis $2\pi$, und über $C$ von $C_{n-1}$ bis $C_n$. Setzt man noch nach (205), (209) und (216):

$$U = \tfrac{1}{2} K C^2 , \tag{217}$$

so ergibt sich durch Ausführung der Integration:

$$E_n = \frac{\pi^2}{2} \cdot \nu L K \cdot \frac{N_n}{h} (C_n^4 - C_{n-1}^4),$$

und nach (214) und (208):

$$E_n = N_n (n - \tfrac{1}{2}) h\nu = N w_n (n - \tfrac{1}{2}) h\nu , \tag{218}$$

d. h. die mittlere Energie eines im $n$. Elementargebiet befindlichen Oszillators ist $(n - \frac{1}{2}) h\nu$. Das ist gerade das arithmetische Mittel zwischen den Energien $(n-1)h\nu$ und $nh\nu$, welche den beiden Grenzellipsen $C = C_{n-1}$ und $C = C_n$ des Gebiets entsprechen, wie man aus (217) erkennt, wenn man darin nach (214) die Werte von $C_{n-1}$ und $C_n$ substituiert.

Die Gesamtenergie $E$ beträgt nach (215):

$$E = N \cdot h\nu \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (n - \tfrac{1}{2}) w_n . \tag{219}$$

Digitized by Google

**§ 139.** Jetzt fragen wir nach dem Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts der Oszillatoren. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist hierfür die Entropie $S$, bei gegebener Energie $E$, ein Maximum. Wir nehmen also $E$ in (219) als gegeben an. Dann gilt für den Gleichgewichtszustand nach (179):

$$\delta S = 0 = \sum_1^\infty (\log w_n + 1)\,\delta w_n,$$

wobei nach (167) und (219):

$$\sum_1^\infty \delta w_n = 0 \quad \text{und} \quad \sum_1^\infty (n - \tfrac{1}{2})\,\delta w_n = 0.$$

Hieraus folgt:

$$\log w_n + \beta n + \text{konst.} = 0$$

oder

$$w_n = \alpha \cdot \gamma^n. \tag{220}$$

Die Werte der beiden Konstanten $\alpha$ und $\gamma$ ergeben sich aus den Gleichungen (167) und (219) als:

$$\alpha = \frac{2Nh\nu}{2E - Nh\nu}, \quad \gamma = \frac{2E - Nh\nu}{2E + Nh\nu}. \tag{221}$$

Da $w_n$ wesentlich positiv, so folgt, daß in dem betrachteten Oszillatorensystem thermodynamisches Gleichgewicht nur dann bestehen kann, wenn die Gesamtenergie $E$ den Betrag $\frac{Nh\nu}{2}$ übersteigt, wenn also die mittlere Energie der Oszillatoren mindestens $\frac{h\nu}{2}$ ist. Dies ist nach (218) die mittlere Energie der im 1. Elementargebiet befindlichen Oszillatoren. In der Tat liegen in dem Grenzfall alle $N$ Oszillatoren im ersten Elementargebiet, dem Gebiet der kleinsten Energie; innerhalb dieses Gebiets sind sie gleichmäßig angeordnet.

Die Entropie $S$ des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht ergibt sich schließlich aus (173) in Verbindung mit (220) und (221) als:

$$\left.\begin{aligned} S = kN\Big\{&\Big(\frac{E}{Nh\nu} + \frac{1}{2}\Big)\log\Big(\frac{E}{Nh\nu} + \frac{1}{2}\Big) \\ &- \Big(\frac{E}{Nh\nu} - \frac{1}{2}\Big)\log\Big(\frac{E}{Nh\nu} - \frac{1}{2}\Big)\Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{222}$$

Digitized by Google

**§ 140.** Der gefundene Zusammenhang zwischen Entropie und Energie gestattet nun wieder einen bestimmten Schluß auf die Temperatur. Denn nach der Gleichung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik: $dS = \frac{dE}{T}$ folgt aus (222) durch Differentiation von $S$ nach $E$:

$$(223) \quad E = N \cdot \frac{h\nu}{2} \cdot \frac{1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = N \cdot h\nu \cdot \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right).$$

Für den Nullpunkt der absoluten Temperatur wird also $E$ nicht gleich Null, sondern gleich $N \cdot \frac{h\nu}{2}$; das ist der im vorigen Paragraph besprochene Grenzfall, bei dem gerade noch thermodynamisches Gleichgewicht möglich ist. Daß die Oszillatoren auch noch beim Nullpunkt der Temperatur Schwingungen ausführen sollen, deren mittlere Energie sogar $\frac{h\nu}{2}$ beträgt, also für schnelle Schwingungen sehr groß werden kann, mag im ersten Augenblick befremden. Indessen scheinen mir doch gewisse Tatsachen, wie die Unabhängigkeit der mitunter recht bedeutenden Geschwindigkeit sekundärer, durch Röntgenstrahlen erzeugter Kathodenstrahlen, oder auch lichtelektrisch ausgelöster Elektronen, von der Temperatur des Metalls und von der Intensität der erregenden Strahlung, ferner auch die Unabhängigkeit der radioaktiven Energien von der Temperatur darauf hinzudeuten, daß im Innern der Atome gewisse, von der Temperatur unabhängige, mit beträchtlicher Energie ausgestattete Schwingungen stattfinden können, die nur einer passenden, wenn auch kleinen Anregung bedürfen, um sich nach außen bemerklich zu machen. Auch führt bekanntlich der durch das Prinzip der Relativität postulierte enge Zusammenhang zwischen der Trägheit der Materie und der Energie zur Annahme sehr beträchtlicher intraatomistischer Energiemengen auch beim Nullpunkt der absoluten Temperatur.

Für den entgegengesetzten Grenzfall $T = \infty$ ergibt sich aus (223):

$$(224) \quad E = NkT,$$

also proportional der Temperatur und unabhängig von der Größe des Wirkungsquantums $h$, wie auch von der Natur der Oszilla-

toren. Es ist von Interesse, diesen für hohe Temperaturen gültigen Wert der Schwingungsenergie $E$ des Oszillatorensystems zu vergleichen mit der früher in (200) berechneten lebendigen Kraft $L$ der Molekularbewegungen eines idealen einatomigen Gases bei der nämlichen Temperatur. Der Vergleich ergibt:

$$E = \frac{2}{3} L. \tag{225}$$

Diese einfache Beziehung hat darin ihren Grund, daß für hohe Temperaturen der Inhalt der Quantenhypothese sich mit demjenigen der klassischen statistischen Mechanik deckt. Dann wird die absolute Größe des Elementargebiets $G$ bezw. $h$ physikalisch belanglos (vgl. § 125) und es gilt einfach das Gesetz der gleichmäßigen Energieverteilung auf alle vorhandenen Variabeln (vgl. unten § 169). Der Faktor $\frac{2}{3}$ in der Gleichung (225) rührt daher, daß die lebendige Kraft eines bewegten Moleküls von 3 Variabeln $(\xi, \eta, \zeta)$, die Energie eines schwingenden Oszillators aber nur von 2 Variabeln $(f, \psi)$ abhängt.

Die Wärmekapazität des betrachteten Oszillatorsystems ist nach (223):

$$\frac{dE}{dT} = Nk\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}; \tag{226}$$

Sie verschwindet für $T = 0$ und wird gleich $Nk$ für $T = \infty$. Von dieser Gleichung hat A. Einstein eine wichtige Anwendung auf die Wärmekapazität fester Körper[1] gemacht, deren nähere Besprechung jedoch den Rahmen der hier anzustellenden Untersuchungen überschreiten würde.

Für die Konstanten $\alpha$ und $\gamma$ des Ausdrucks (220) der Verteilungsdichte $w$ ergibt sich ferner aus (221):

$$\alpha = e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1, \qquad \gamma = e^{-\frac{h\nu}{kT}} \tag{227}$$

und endlich für die Entropie $S$ unseres Systems als Funktion der Temperatur:

$$S = kN \cdot \left\{ \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} - \log\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \right\}. \tag{228}$$

[1] A. Einstein, Ann. d. Phys. 22, p. 180, 1907. Vgl. ferner M. Born und Th. von Kármán, Phys. Zeitschr. 13, p. 297, 1912.

Digitized by Google

## Viertes Kapitel.

## Direkte Berechnung der Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht.

**§ 141.** Bei der in den vorigen Kapiteln durchgeführten Berechnung der Entropie eines idealen Gases und eines Systems von Oszillatoren sind wir jedesmal so verfahren, daß wir zunächst die Entropie für einen willkürlich gegebenen Zustand bestimmten, hierauf die spezielle Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichts, d. h. des Maximums der Entropie einführten, und dann für diesen speziellen Fall den Ausdruck der Entropie aufstellten.

Wenn man von vornherein nur auf die Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht ausgeht, so macht man bei diesem Verfahren insofern einen gewissen Umweg, als dabei eine Anzahl von Berechnungen erfordert werden, nämlich die Bestimmung der einzelnen Verteilungsdichten $w_1$, $w_2$, $w_3$, . . . , welche sich in dem Schlußresultat gar nicht mehr gesondert geltend machen. Daher ist es von Nutzen, eine Methode zu besitzen, welche direkt zum Ausdruck der Entropie eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Systems führt, ohne irgendwelches Eingehen auf die Einzelheiten des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes zu erfordern. Diese Methode basiert auf einer allgemeinen wichtigen Eigenschaft der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit eines Gleichgewichtszustandes.

Zwischen der Entropie $S$ und der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit $W$ in einem beliebigen Zustand besteht bekanntlich die allgemeine Beziehung (164). Im thermodynamischen Gleichgewicht sind beide Größen ein Maximum; folglich, wenn wir die Maximalwerte durch einen passenden Index bezeichnen:

$$S_m = k \log W_m. \tag{229}$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$\frac{W_m}{W} = e^{\frac{S_m - S}{k}}.$$

Nun ist, wenn die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht irgendwie merklich ist, $\frac{S_m - S}{k}$ jedenfalls eine sehr große Zahl. Folglich ist $W_m$ nicht nur sehr groß, sondern sogar von

Digitized by Google

sehr hoher Ordnung groß gegen $W$, d. h. die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Gleichgewichtszustandes ist ungeheuer groß gegen die thermodynamische Wahrscheinlichkeit aller Zustände, die im Laufe der Zeit in den Gleichgewichtszustand übergehen.

Dieser Satz gibt die Möglichkeit, $W_m$ mit einer für die Bestimmung der Entropie $S_m$ vollkommen hinreichenden Genauigkeit zu berechnen, ohne die spezielle Bedingung des Gleichgewichts überhaupt einführen zu müssen. Nach § 123 f. ist nämlich $W_m$ gleich der Anzahl aller beim thermodynamischen Gleichgewichtszustand möglichen verschiedenartigen Komplexionen. Diese Zahl ist gegen die Komplexionszahl aller vom Gleichgewicht abweichenden Zustände so ungeheuer groß, daß wir keinen merklichen Fehler begehen, wenn wir in sie noch mit inbegriffen denken die Anzahl der Komplexionen aller Zustände, die im Laufe der Zeit in den Gleichgewichtszustand übergehen, d. h. aller derjenigen Zustände, die bei denselben gegebenen äußeren Bedingungen überhaupt möglich sind. Die Gesamtzahl aller möglichen Komplexionen ist aber viel unmittelbarer und leichter zu berechnen als die Zahl der auf den Gleichgewichtszustand allein bezüglichen Komplexionen.

**§ 142.** Die hier dargelegte Methode wollen wir nun benutzen, um die Entropie des im vorigen Kapitel betrachteten Systems von idealen linearen Oszillatoren im Gleichgewichtszustand, bei gegebener Gesamtenergie $E$, zu berechnen. Die Bezeichnungen bleiben dieselben wie oben.

Wir setzen also $W_m$ jetzt gleich der Anzahl aller Komplexionen sämtlicher Zustände, welche bei der gegebenen Energie $E$ des Systems überhaupt möglich sind. Dann gilt nach (219) die Bedingung:

$$E = h\nu \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (n - \tfrac{1}{2}) N_n . \qquad (230)$$

Während wir es früher mit der Komplexionszahl bei gegebenen $N_n$ zu tun hatten, sind jetzt auch die $N_n$ auf alle mit der Bedingung (230) verträglichen Arten zu variieren.

Die Gesamtzahl aller Komplexionen gewinnt man in einfacher Weise durch folgende Überlegung. Wir schreiben, mit Rücksicht auf (165), die Bedingung (230) in der Form:

$$\frac{E}{h\nu} - \frac{N}{2} = \sum_{n=1}^{\infty} (n-1) N_n \qquad \text{oder:}$$

$$0 \cdot N_1 + 1 \cdot N_2 + 2 \cdot N_3 + \ldots + (n-1) N_n + \ldots$$

$$= \frac{E}{h\nu} - \frac{N}{2} = P. \tag{231}$$

$P$ ist eine gegebene große positive Zahl, wir können sie ohne Beschränkung der Allgemeinheit als ganze Zahl annehmen.

Eine Komplexion ist nach § 123 eine bestimmte Zuordnung eines jeden individuellen Oszillators zu einem bestimmten der Elementargebiete 1, 2, 3, . . . der Zustandsebene $(f, \psi)$. Wir können also eine bestimmte Komplexion dadurch charakterisieren, daß wir die $N$ Oszillatoren mit Ziffern versehen denken, von 1 bis $N$, und, wenn ein Oszillator dem $n$. Elementargebiet zugeordnet ist, die Ziffer des Oszillators $(n-1)$ mal anschreiben. Wenn bei einer Komplexion ein Oszillator dem 1. Elementargebiet zugeordnet ist, so wird demnach seine Ziffer gar nicht angeschrieben. Jede Komplexion liefert so eine bestimmte Ziffernreihe, und umgekehrt entspricht jeder Ziffernreihe eine bestimmte Komplexion. Auf die Stellung der Ziffern in der Reihe kommt es dabei nicht an.

Was diese Art der Darstellung zweckmäßig macht, ist der Umstand, daß nach (231) die Anzahl der Ziffern in einer solchen Reihe immer gleich $P$ ist. Wir haben also „Kombinationen mit Wiederholung von $N$ Elementen zur $P$. Klasse", deren Gesamtzahl beträgt:

$$W_m = \frac{N \cdot (N+1) \cdot (N+2) \ldots . (N+P-1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots . P} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!\,P!}. \tag{232}$$

Hätten wir beispielsweise $N = 3$, $P = 4$, so würden alle möglichen Komplexionen dargestellt durch die Ziffernreihen:

| | | |
|---|---|---|
| 1 1 1 1 | 1 1 3 3 | 2 2 2 2 |
| 1 1 1 2 | 1 2 2 2 | 2 2 2 3 |
| 1 1 1 3 | 1 2 2 3 | 2 2 3 3 |
| 1 1 2 2 | 1 2 3 3 | 2 3 3 3 |
| 1 1 2 3 | 1 3 3 3 | 3 3 3 3 . |

Die erste Reihe bedeutet diejenige Komplexion, bei welcher der erste Oszillator im 5. Elementargebiet, die beiden anderen im

Digitized by Google

1. Elementargebiet liegen. Die Komplexionszahl ist hier 15, wie es der Formel entspricht.

**§ 143.** Für die Entropie $S$ des Oszillatorensystems im thermodynamischen Gleichgewicht erhalten wir so, nach Gleichung (229), da $N$ und $P$ große Zahlen sind:

$$S = k \log \frac{(N+P)!}{N!\,P!}$$

und mit Benutzung der STIRLINGschen Formel (171):

$$S = kN\left\{\left(\frac{P}{N}+1\right)\log\left(\frac{P}{N}+1\right) - \frac{P}{N}\log\frac{P}{N}\right\}.$$

Ersetzt man nun nach (231) $P$ durch $E$, so ergibt sich für die Entropie genau der nämliche Wert wie der in (222) gegebene, und damit ist sowohl die Zulässigkeit, als auch besonders die praktische Brauchbarkeit der benutzten Methode an einem speziellen Falle dargetan.

## Vierter Abschnitt.

# System von Oszillatoren im stationären Strahlungsfelde.

### Erstes Kapitel.

### Dynamisches Elementargesetz für die Schwingungen eines idealen Oszillators. Hypothese der Quantenemission.

**§ 144.** Bevor wir, nach allen bisherigen Vorbereitungen, den letzten Schritt tun, der uns über das Gesetz der Energieverteilung im Spektrum der schwarzen Strahlung Aufschluß erteilen soll, wollen wir das Wesentliche der noch zu lösenden Aufgabe hier in Kürze zusammenstellen. Wie wir schon früher in § 93 sahen, läuft das ganze Problem darauf hinaus, für eine monochromatische Strahlung von gegebener Intensität die entsprechende Temperatur zu bestimmen; denn unter allen denkbaren Energieverteilungen ist die normale, der schwarzen Strahlung eigentümliche, dadurch charakterisiert, daß bei ihr die Strahlen aller Schwingungszahlen die nämliche Temperatur besitzen. Die Temperatur einer Strahlung kann aber nur dadurch festgestellt werden, daß man die Strahlung in thermodynamisches Gleichgewicht bringt mit einem System von Molekülen oder Oszillatoren, deren Temperatur man anderweitig kennt. Denn wenn man von aller emittierenden und absorbierenden Materie absieht, fehlt jede Möglichkeit, Entropie und Temperatur der Strahlung zu definieren; dementsprechend ist auch die einfache Fortpflanzung freier Strahlung ein reversibler Vorgang, bei dem die Entropie und die Temperatur der einzelnen Strahlenbündel keinerlei Veränderung erfährt. (Vgl. unten § 166.)

Nun haben wir im vorhergehenden Abschnitt alle charakteristischen Eigenschaften des thermodynamischen Gleichgewichts

Digitized by Google

eines Systems idealer Oszillatoren abgeleitet. Wenn es uns also gelingt, eine Strahlung anzugeben, welche mit dem Oszillatorensystem im thermodynamischen Gleichgewicht ist, so kann die Temperatur der Strahlung keine andere sein, als die der Oszillatoren, und damit ist das Problem gelöst.

**§ 145.** Wir kehren demnach jetzt zu den Betrachtungen des § 135 zurück und denken uns ein System idealer linearer Oszillatoren in einem stationären Strahlungsfeld befindlich. Um auf dem in Aussicht genommenen Wege vorwärts zu kommen, bedarf es vor allem der Kenntnis des dynamischen Elementargesetzes, nach welchem die Wechselwirkungen zwischen einem Oszillator und der ihn treffenden Strahlung erfolgen, und weiter ist es leicht einzusehen, daß dieses Gesetz nicht dasjenige sein kann, welches die klassische Elektrodynamik für die Schwingungen eines geradlinigen HERTZschen Oszillators vorschreibt. Denn nach diesem würden die in einem stationären Strahlungsfeld befindlichen Oszillatoren, da sie von Natur ganz gleichartig sind, alle auch die nämliche Schwingungsenergie annehmen, abgesehen von gewissen unregelmäßigen Schwankungen, die aber um so geringer ausfallen werden, je kleiner die Dämpfungskonstante der Oszillatoren angenommen wird, je ausgeprägter also deren Eigenschwingung ist. Dies steht jedoch in geradem Gegensatz zu den bestimmten diskreten Werten der Verteilungsdichten $w_1$, $w_2$, $w_3$, ..., wie wir sie im § 139 für den stationären Zustand des Oszillatorensystems gefunden haben. Dieselben lassen vielmehr mit aller Sicherheit darauf schließen, daß in dem aufzustellenden dynamischen Gesetz das elementare Wirkungsquantum $h$ eine charakteristische Rolle spielt. Welcher Art diese sein wird, läßt sich allerdings nicht von vornherein angeben, nur so viel steht fest, daß kein anderes dynamisches Gesetz zulässig ist, als ein solches, das für den stationären Zustand der Oszillatoren gerade die früher berechneten Verteilungsdichten $w$ ergibt. Hier tritt also zum erstenmal die Frage nach der dynamischen Bedeutung des Wirkungsquantums $h$ in den Vordergrund, deren Beantwortung wir zu den Berechnungen des vorigen Abschnittes gar nicht nötig hatten, und darin liegt auch der Hauptgrund dafür, daß jener Abschnitt in unserer Darstellung vorausgeschickt wurde.

**§ 146.** Bei der Aufstellung des dynamischen Gesetzes werden wir rationellerweise so verfahren, daß wir die als notwendig erkannte Abweichung von den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik so gering annehmen als irgend möglich. Daher schließen wir uns bezüglich der Einwirkungen des Strahlungsfeldes auf einen Oszillator ganz jener Theorie an. Wenn der Oszillator unter dem Einfluß eines beliebigen äußeren elektromagnetischen Feldes schwingt, so wird seine Energie $U$ im allgemeinen nicht konstant bleiben, sondern die Energiegleichung (205a) wird sich dadurch erweitern, daß die Energie $U$ des Oszillators jetzt durch die Arbeit geändert wird, welche das äußere elektromagnetische Feld an dem Oszillator leistet, und diese Arbeit wird, wenn die Achse des elektrischen Dipols mit der $z$-Achse zusammenfällt, für ein Zeitelement $dt$ ausgedrückt durch die Größe $\mathfrak{E}_z \cdot df = \mathfrak{E}_z \cdot \dot{f} \cdot dt$, wobei $\mathfrak{E}_z$ die $z$-Komponente der äußeren elektrischen Feldstärke am Orte des Oszillators bezeichnet, d. h. derjenigen elektrischen Feldstärke, welche am Orte des Oszillators bestehen würde, wenn derselbe garnicht vorhanden wäre. Die übrigen Komponenten des äußeren Feldes haben keinen Einfluß auf die Schwingungen des Oszillators.

Die vervollständigte Energiegleichung lautet mithin:

$$K f df + L \dot{f} df = \mathfrak{E}_z \cdot df$$

(233) oder: $$K f + L \ddot{f} = \mathfrak{E}_z,$$

und die vom Oszillator während des Zeitelements $dt$ absorbierte Energie ist:

(234) $$\mathfrak{E}_z \cdot \dot{f} \cdot dt.$$

**§ 147.** Der Absorptionstätigkeit des Oszillators muß auch eine Emissionstätigkeit entsprechen; denn sonst wäre kein stationärer Zustand möglich. Da nun in dem angenommenen Absorptionsgesetz die Quantenhypothese noch keinen Platz gefunden hat, so folgt, daß sie bei der Emission des Oszillators irgendwie zur Geltung kommen muß, und dies geschieht durch die Einführung der Hypothese der Quantenemission. Wir wollen nämlich voraussetzen, daß die Emission nicht, wie die Absorption, kontinuierlich erfolgt, sondern daß sie nur in ganz bestimmten Zeitpunkten, plötzlich, stoßweise, einsetzt, und zwar nehmen wir speziell an, daß ein Oszillator nur in einem solchen

Digitized by Google

Zeitpunkt Energie emittieren kann, in dem seine Schwingungsenergie $U$ gerade ein ganzes Vielfaches $n$ des Energiequantums $\varepsilon = h\nu$ geworden ist. Ob er dann wirklich emittiert, oder ob seine Schwingungsenergie noch weiter durch Absorption zunimmt, soll vom Zufall abhängen. Nicht als ob für die Emission keine Kausalität angenommen würde; aber die Vorgänge, welche die Emission kausal bedingen, sollen so verborgener Natur sein, daß ihre Gesetze einstweilen nicht anders als auf statistischem Wege zu ermitteln sind. Eine derartige Voraussetzung ist der Physik durchaus nicht fremd, sie wird ja z. B. gemacht in der atomistischen Theorie der chemischen Reaktionen, sowie auch in der Zerfallstheorie radioaktiver Substanzen.

Wenn aber Emission stattfindet, so soll stets die ganze Schwingungsenergie $U$ emittiert werden, und somit die Schwingung des Oszillators auf Null herabsinken, um dann wieder durch neue Absorption von strahlender Energie anzuwachsen.

Es erübrigt jetzt noch die Fixierung des Gesetzes, welches die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß ein Oszillator in dem Augenblick, wo seine Energie ein ganzes Vielfaches von $\varepsilon$ erreicht, die Emission vollzieht oder nicht. Denn von diesem Gesetz wird offenbar der statistische Gleichgewichtszustand abhängen, der sich bei dem angenommenen Wechselspiel von Absorption und Emission in dem System der Oszillatoren herausbildet; und zwar wird offenbar die mittlere Energie $\bar{U}$ der Oszillatoren um so größer sein, je größer die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß in einem solchen kritischen Augenblick keine Emission stattfindet. Da nun andererseits die mittlere Energie $\bar{U}$ um so größer sein wird, je größer die Intensität des die Oszillatoren umgebenden Strahlungsfeldes ist, so setzen wir als Emissionsgesetz das Folgende fest: Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, daß keine Emission stattfindet, zu der Wahrscheinlichkeit, daß Emission stattfindet, ist proportional der Intensität $\mathfrak{J}$ der den Oszillator erregenden Schwingung, wie sie in Gleichung (158) definiert worden ist. Den Wert der Proportionalitätskonstanten bestimmen wir nachher durch die Anwendung auf den speziellen Fall, daß die Schwingungsenergie sehr groß ist. Denn hierfür gelten, wie wir wissen, und zwar für jede beliebig angenommene Periode des Oszillators, die bekannten Formeln der klassischen Dynamik, indem dann das

Digitized by Google

elementare Wirkungsquantum $h$ ohne merklichen Fehler als unendlich klein betrachtet werden kann.

Durch alle diese Festsetzungen ist der Ablauf der betrachteten Strahlungsvorgänge und die Eigenschaften des stationären Zustandes vollständig bestimmt. Wir betrachten zuerst, im zweiten Kapitel, die Absorption, dann, im dritten Kapitel, die Emission und die stationäre Energieverteilung, und wollen schließlich, im vierten Kapitel, den so gefundenen stationären Zustand des Oszillatorensystems in Vergleich bringen mit dem im vorigen Abschnitt direkt aus der Quantenhypothese abgeleiteten thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Wenn sich Übereinstimmung ergibt, so kann die Hypothese der Quantenemission als zulässig erachtet werden.

Freilich wird damit noch nicht bewiesen sein, daß sie den einzig möglichen, oder auch nur, daß sie den sachgemäßesten Ausdruck des dynamischen Elementargesetzes der Oszillatorschwingungen vorstellt. Ich halte es im Gegenteil für sehr wahrscheinlich, daß sie nach Form und Inhalt noch erheblich verbessert werden kann. Aber jedenfalls gibt es keine andere Methode, um ihre Zulässigkeit zu prüfen als die Aufsuchung ihrer Konsequenzen, und solange an ihr kein innerer oder experimenteller Widerspruch aufgefunden wird, und solange ferner keine leistungsfähigere Hypothese an ihre Stelle gesetzt werden kann, wird sie mit Recht eine gewisse Bedeutung beanspruchen dürfen.

## Zweites Kapitel. Absorbierte Energie.

**§ 148.** Fassen wir einen Oszillator ins Auge, der soeben eine Emission vollzogen und demzufolge seine ganze Schwingungsenergie verloren hat. Wenn wir die Zeit $t$ von diesem Augenblick an zählen, so ist für $t = 0$ $f = 0$ und $df/dt = 0$. Dann erfolgt die Schwingung nach Maßgabe der Gleichung (233). Wir schreiben $\mathfrak{E}_z$ wie früher in (149) als Fouriersche Reihe:

$$\mathfrak{E}_z = \sum_{n=1}^{n=\infty} A_n \cos\frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}} + B_n \sin\frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}}, \tag{235}$$

wobei $\mathfrak{T}$ ungeheuer groß gewählt sein soll, so daß alle betrachteten Zeiten $t < \mathfrak{T}$. Da wir stationäre Strahlung voraus-

Digitized by Google

setzen, so hängen die konstanten Koeffizienten $A_n$ und $B_n$ in gänzlich unregelmäßiger Weise von den Ordnungszahlen $n$ ab, entsprechend der Hypothese der natürlichen Strahlung (§ 117). Die Partialschwingung mit der Ordnungszahl $n$ besitzt die Schwingungszahl $\nu$ und die Frequenz $\omega$:

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi n}{\mathfrak{T}}, \tag{236}$$

während die Frequenz der Eigenperiode des Oszillators mit $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{K}{L}}$ bezeichnet werden möge.

Dann erhalten wir unter Berücksichtigung des Anfangszustandes als eindeutige Lösung der Differentialgleichung (233) den Ausdruck:

$$f = \sum_1^\infty \left[ a_n(\cos\omega t - \cos\omega_0 t) + b_n\left(\sin\omega t - \frac{\omega}{\omega_0}\sin\omega_0 t\right)\right], \tag{237}$$

wenn

$$a_n = \frac{A_n}{L(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad b_n = \frac{B_n}{L(\omega_0^2 - \omega^2)}. \tag{238}$$

Dies ist die Schwingung des Oszillators bis zu dem Augenblick, wo er die nächste Emission ausführt.

Die Koeffizienten $a_n$ und $b_n$ erreichen ihre größten Werte, wenn $\omega$ nahe gleich $\omega_0$. (Der Fall $\omega = \omega_0$ ist unwesentlich; wir können ihn von vornherein ausschließen durch die Annahme, daß $\nu_0\mathfrak{T}$ keine ganze Zahl ist.)

**§ 149.** Berechnen wir nun die Energie, welche vom Oszillator in dem Zeitraum von $t = 0$ bis $t = \tau$, wobei

$$\omega_0\tau \text{ eine große Zahl} \tag{239}$$

sein soll, im ganzen absorbiert wird. Dieselbe wird nach der Gleichung (234) gegeben durch das Integral:

$$\int_0^\tau \mathfrak{E}_z \frac{df}{dt}\,dt, \tag{240}$$

dessen Wert sich ergibt aus dem bekannten Ausdruck (235) von $\mathfrak{E}_z$ und aus:

$$\left.\begin{aligned}\frac{df}{dt} = \sum_1^\infty [a_n(-\omega\sin\omega t + \omega_0\sin\omega_0 t)\\ + b_n(\omega\cos\omega t - \omega\cos\omega_0 t)].\end{aligned}\right\} \tag{241}$$

Dies liefert für die absorbierte Energie, durch Ausführung der Multiplikation, Einsetzung der Werte von $a_n$ und $b_n$ aus (238)

und Weglassung aller Glieder, die durch Multiplikation zweier verschiedener Konstanten $A_n$ und $B_n$ entstehen:

$$(241a)\quad \left\{\frac{1}{L}\int_0^\tau dt \sum_1^\infty \left[\frac{A_n^2}{\omega_0^2-\omega^2}\cos\omega t(-\omega\sin\omega t+\omega_0\sin\omega_0 t)\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{B_n^2}{\omega_0^2-\omega^2}\sin\omega t(\omega\cos\omega t-\omega\cos\omega_0 t)\right]\right.$$

Hier läßt sich die Integration nach $t$ Glied für Glied ausführen und ergibt nach Einsetzung der Grenzen $\tau$ und 0:

$$\frac{1}{L}\sum_1^\infty \frac{A_n^2}{\omega_0^2-\omega^2}\left[-\frac{\sin^2\omega\tau}{2}+\omega_0\left(\frac{\sin^2\frac{\omega_0+\omega}{2}\tau}{\omega_0+\omega}+\frac{\sin^2\frac{\omega_0-\omega}{2}\tau}{\omega_0-\omega}\right)\right]$$

$$+\frac{1}{L}\sum_1^\infty \frac{B_n^2}{\omega_0^2-\omega^2}\left[\frac{\sin^2\omega\tau}{2}-\omega\left(\frac{\sin^2\frac{\omega_0+\omega}{2}\tau}{\omega_0+\omega}-\frac{\sin^2\frac{\omega_0-\omega}{2}\tau}{\omega_0-\omega}\right)\right].$$

Um die Glieder verschiedener Größenordnung zu trennen, ist dieser Ausdruck so umzuformen, daß in allen Gliedern der Summe die Differenz $\omega_0-\omega$ vorkommt. Dies ergibt:

$$\frac{1}{L}\sum_1^\infty \frac{A_n^2}{\omega_0^2-\omega^2}\left[\frac{\omega_0-\omega}{2(\omega_0+\omega)}\sin^2\omega\tau+\frac{\omega_0}{\omega_0+\omega}\sin\frac{\omega_0-\omega}{2}\tau\cdot\sin\frac{\omega_0+3\omega}{2}\tau\right.$$
$$\left.+\frac{\omega_0}{\omega_0-\omega}\sin^2\frac{\omega_0-\omega}{2}\tau\right]$$

$$+\frac{1}{L}\sum_1^\infty \frac{B_n^2}{\omega_0^2-\omega^2}\left[\frac{\omega_0-\omega}{2(\omega_0+\omega)}\sin^2\omega\tau-\frac{\omega}{\omega_0+\omega}\sin\frac{\omega_0-\omega}{2}\tau\cdot\sin\frac{\omega_0+3\omega}{2}\tau\right.$$
$$\left.+\frac{\omega}{\omega_0-\omega}\sin^2\frac{\omega_0-\omega}{2}\tau\right].$$

Jetzt kann die Summation über die Ordnungszahlen $n$ der Fourierschen Reihe vorgenommen werden. Da die Grundperiode $\mathfrak{T}$ der Reihe ungeheuer groß ist, so entspricht der Differenz zweier aufeinanderfolgender Ordnungszahlen: $\Delta n = 1$ eine sehr kleine Differenz der entsprechenden Frequenzen: $d\omega$, nämlich nach (236)

$$(242)\qquad \Delta n = 1 = \mathfrak{T}\,d\nu = \frac{\mathfrak{T}\,d\omega}{2\pi},$$

und die Summe über $n$ verwandelt sich in ein Integral über $\omega$.

Die aus den $A_n$ gebildete Summenreihe enthält drei Glieder, deren Größenordnungen wir zunächst vergleichen wollen. Solange es sich nur um die Größenordnung handelt, können wir von

Digitized by Google

der Veränderlichkeit der $A_n^2$ absehen und haben nur die drei Integrale zu vergleichen:

$$\int_0^\infty d\omega \cdot \frac{\sin^2 \omega \tau}{2(\omega_0 + \omega)^2} = J_1,$$

$$\int_0^\infty d\omega \cdot \frac{\omega_0}{(\omega_0 + \omega)^2 (\omega_0 - \omega)} \sin \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau \cdot \sin \frac{\omega_0 + 3\omega}{2} \tau = J_2$$

und

$$\int_0^\infty d\omega \cdot \frac{\omega_0}{(\omega_0 + \omega)(\omega_0 - \omega)^2} \sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau = J_3.$$

Die Berechnung dieser Integrale vereinfacht sich dadurch erheblich, daß nach (239) $\omega_0 \tau$ und folglich auch $\omega \tau$, wenigstens für alle in Betracht kommenden Werte von $\omega$, große Zahlen sind. Daher kann man in dem Integral $J_1$ den Ausdruck $\sin^2 \omega \tau$ durch seinen Mittelwert $^1/_2$ ersetzen und erhält:

$$J_1 = \frac{1}{4\omega_0}.$$

Für das zweite Integral $J_2$ erhält man wegen des letzten Faktors, wie leicht ersichtlich:

$$J_2 = 0.$$

Zur Berechnung des dritten Integrals $J_3$ endlich wollen wir in der Wertenreihe der Frequenzen $\omega$ zu beiden Seiten von $\omega_0$ ein Intervall abgrenzen, welches von $\omega_1 < \omega_0$ bis $\omega_2 > \omega_0$ reicht, so daß:

$$\frac{\omega_0 - \omega_1}{\omega_0} \quad \text{und} \quad \frac{\omega_2 - \omega_0}{\omega_0} \text{ kleine Zahlen} \tag{243}$$

und zugleich

$$(\omega_0 - \omega_1)\tau \quad \text{und} \quad (\omega_2 - \omega_0)\tau \text{ große Zahlen} \tag{244}$$

sind. Dies ist deshalb möglich, weil $\omega_0 \tau$ groß ist. Zerlegt man nun das Integral $J_3$ in drei Teile, nach dem Schema:

$$J_3 = \int_0^\infty = \int_0^{\omega_1} + \int_{\omega_1}^{\omega_2} + \int_{\omega_2}^\infty,$$

so erkennt man, daß in dem ersten und in dem dritten Teilintegral wegen der Bedingung (244) der Ausdruck $\sin^2 \frac{\omega_0 - \omega}{2} \tau$

Digitized by Google

durch seinen Mittelwert $^1/_2$ ersetzt werden kann, wodurch die beiden Teilintegrale übergehen in:

$$(245) \qquad \int_0^{\omega_1} \frac{\omega_0\, d\omega}{2(\omega_0+\omega)(\omega_0-\omega)^2} \quad \text{und} \quad \int_{\omega_2}^{\infty} \frac{\omega_0\, d\omega}{2(\omega_0+\omega)(\omega_0-\omega)^2}.$$

Dieselben sind jedenfalls kleiner als die Integrale:

$$\int_0^{\omega_1} \frac{d\omega}{2(\omega_0-\omega)^2} \quad \text{und} \quad \int_{\omega_2}^{\infty} \frac{d\omega}{2(\omega_0-\omega)^2},$$

welche bzw. die Werte besitzen:

$$(246) \qquad \frac{1}{2}\,\frac{\omega_1}{\omega_0(\omega_0-\omega_1)} \quad \text{und} \quad \frac{1}{2(\omega_2-\omega_0)}.$$

Es bleibt noch das mittlere Teilintegral von $J_3$ zu betrachten:

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega \cdot \frac{\omega_0}{(\omega_0+\omega)(\omega_0-\omega)^2} \cdot \sin^2 \frac{\omega_0-\omega}{2}\,\tau.$$

Wegen der Bedingung (243) kann man hierfür schreiben:

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega \cdot \frac{\sin^2 \frac{\omega_0-\omega}{2}\,\tau}{2(\omega_0-\omega)^2},$$

und mit Einführung der Integrationsvariablen $x$:

$$x = \frac{\omega-\omega_0}{2}\,\tau$$

unter Berücksichtigung der Bedingung (244) für die Grenzen des Integrals:

$$\frac{\tau}{4} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x \cdot dx}{x^2} = \frac{\tau}{4} \cdot \pi.$$

Dieser Ausdruck ist von höherer Größenordnung sowohl gegenüber den Ausdrücken (246), als auch a fortiori gegenüber den beiden Teilintegralen (245) und den beiden obigen Integralen $J_1$ und $J_2$. Da somit für unsere Berechnung nur solche Frequenzen $\omega$ merklich in Betracht kommen, die in dem Intervall zwischen $\omega_1$ und $\omega_2$ liegen, so können wir wegen (243) in dem Ausdruck der gesamten absorbierten Energie die Einzelkoeffizienten $A_n^2$ und $B_n^2$ ersetzen durch ihre Mittelwerte $A_0^2$ und $B_0^2$ in der Nähe von $\omega_0$, und erhalten schließlich unter

Digitized by

Berücksichtigung von (242) als Gesamtbetrag der von dem Oszillator in der Zeit $\tau$ absorbierten Energie:

$$\frac{1}{L} \cdot \frac{\tau}{8} (A_0^2 + B_0^2) \cdot \mathfrak{T}. \tag{247}$$

Definieren wir nun die „Intensität der den Oszillator erregenden Schwingung" $\mathfrak{J}$ wie in (158) durch die spektrale Zerlegung des Mittelwertes des Quadrates der erregenden Feldstärke $\mathfrak{E}_z$:

$$\overline{\mathfrak{E}_z^2} = \int_0^\infty \mathfrak{J}_\nu \, d\nu, \tag{248}$$

so ergibt sich nach (235) und (242):

$$\overline{\mathfrak{E}_z^2} = \tfrac{1}{2} \sum_1^\infty (A_n^2 + B_n^2) = \tfrac{1}{2} \int_0^\infty (A_n^2 + B_n^2) \cdot \mathfrak{T} \, d\nu,$$

und durch Vergleichung mit (248):

$$\mathfrak{J} = \tfrac{1}{2} (A_0^2 + B_0^2) \mathfrak{T}.$$

Folglich nach (247) die in der Zeit $\tau$ absorbierte Energie:

$$\frac{\mathfrak{J}}{4L} \cdot \tau;$$

d. h. in der Zwischenzeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Emissionen wächst die Energie $U$ des Oszillators gleichmäßig mit der Zeit, und zwar nach dem Gesetz:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\mathfrak{J}}{4L} = a. \tag{249}$$

Die von allen $N$ Oszillatoren in der Zeit $dt$ absorbierte Energie beträgt daher:

$$\frac{N\mathfrak{J}}{4L} dt = N a \, dt. \tag{250}$$

## Drittes Kapitel. Emittierte Energie. Stationärer Zustand.

**§ 150.** Während die Absorption der Strahlung von seiten eines Oszillators vollkommen stetig erfolgt, so daß dadurch die Energie des Oszillators stetig und konstant ansteigt, gilt nach § 147 für die Emission folgendes Gesetz: Der Oszillator emittiert in unregelmäßigen, den Gesetzen des Zufalls unterworfenen Intervallen, jedoch stets nur in einem solchen Zeitpunkt, wo seine Schwingungsenergie gerade ein ganzes Vielfaches $n$ des Elementarquantums $\varepsilon = h\nu$ ist, und zwar emittiert er dann jedesmal seine ganze Schwingungsenergie $n\varepsilon$.

Digitized by Google

Man kann den ganzen Vorgang veranschaulichen durch die folgende Figur, in welcher die Abszissen die Zeit $t$, die Ordinaten die Energie

(251) $$U = n\varepsilon + \varrho, \quad (\varrho < \varepsilon)$$

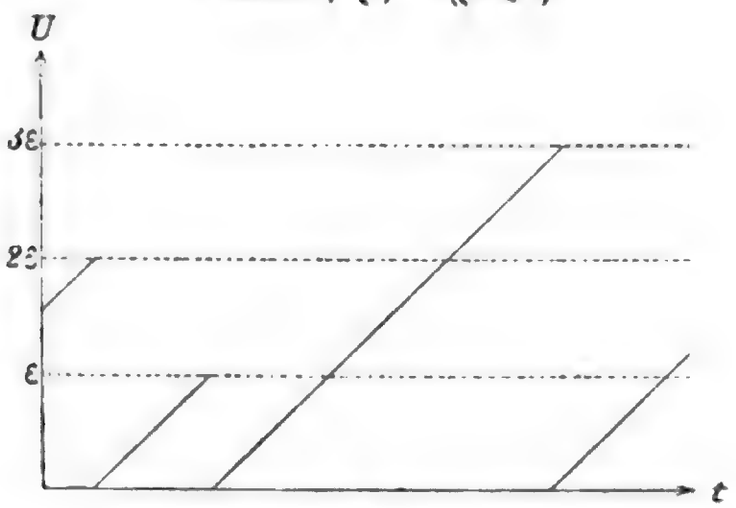



Fig. 7.

eines bestimmten ins Auge gefaßten Oszillators bezeichnen. Die schrägen, einander parallelen Geraden bezeichnen das stetige konstante Anwachsen der Energie

(252) $$\frac{dU}{dt} = \frac{d\varrho}{dt} = a,$$

wie es nach (249) durch die konstante Absorption bedingt wird. Jedesmal, wenn die Gerade eine der zur Abszissenachse Parallelen $U = \varepsilon$, $U = 2\varepsilon$, ... schneidet, findet möglicherweise Emission statt, und in diesem Falle sinkt der Kurvenpunkt auf die Abszissenachse $U = 0$ herab, um seinen Anstieg sofort von neuem zu beginnen.

**§ 151.** Berechnen wir nun die wichtigsten Eigenschaften des so entstehenden statistischen Gleichgewichtszustandes. Unter den $N$ Oszillatoren, welche im Strahlungsfeld vorhanden sind, seien diejenigen, deren Energie zur Zeit $t$ in dem Intervall zwischen $U = n\varepsilon + \varrho$ und $U + dU = n\varepsilon + \varrho + d\varrho$ liegt:

(253) $$N R_{n,\varrho}\, d\varrho,$$

wobei $R$ in bestimmter Weise von der ganzen Zahl $n$ und von der zwischen 0 und $\varepsilon$ stetig veränderlichen Größe $\varrho$ abhängt.

Nach Ablauf der Zeit $dt = \frac{d\varrho}{a}$ werden die nämlichen Oszillatoren eine um $d\varrho$ größere Energie besitzen, daher werden

Digitized by Google

sie dann sämtlich aus dem betrachteten Energieintervall herausgerückt sein. Dafür sind in derselben Zeit $dt$ alle diejenigen Oszillatoren in dasselbe Intervall hineingerückt, deren Energie zur Zeit $t$ in dem Intervall zwischen $n\varepsilon + \varrho - d\varrho$ und $n\varepsilon + \varrho$ lag. Die Anzahl derselben ist, nach der vorigen Bezeichnung:

$$N R_{n,\varrho - d\varrho}\, d\varrho\,; \tag{254}$$

also gibt dieser Ausdruck die Zahl der Oszillatoren, welche sich zur Zeit $t + dt$ in dem zuerst betrachteten Energieintervall befinden.

Da nun aber statistisches Gleichgewicht bestehen soll, so ist die Energieverteilung unabhängig von der Zeit und daher die Ausdrücke (254) und (253) einander gleich, d. h.

$$R_{n,\varrho - d\varrho} = R_{n,\varrho} = R_n. \tag{255}$$

$R_n$ ist also unabhängig von $\varrho$.

Eine Modifikation erleidet jedoch die obige Betrachtung für den speziellen Fall, daß $\varrho = 0$. Denn in diesem Fall rücken in das betrachtete Energieintervall (zwischen $U = n\varepsilon$ und $U + dU = n\varepsilon + d\varrho$) während der Zeit $dt = \frac{d\varrho}{a}$ diejenigen Oszillatoren ein, deren Energie zur Zeit $t$ in dem Intervall zwischen $n\varepsilon - d\varrho$ und $n\varepsilon$ lag und deren Zahl $N R_{n-1}\, d\varrho$ beträgt, aber nicht sämtlich, sondern nur zum Teil, da sie beim Überschreiten des Wertes $U = n\varepsilon$ möglicherweise ihre ganze Energie emittieren. Sei die Wahrscheinlichkeit, daß Emission stattfindet, mit $\eta$ $(< 1)$ bezeichnet, so ist demnach die Anzahl der Oszillatoren, welche den kritischen Wert $U = n\varepsilon$ überschreiten, ohne zu emittieren:

$$N R_{n-1}(1 - \eta)\, d\varrho\,, \tag{256}$$

und es folgt durch Gleichsetzen von (256) und (253):

$$R_n = R_{n-1}(1 - \eta),$$

daraus durch sukzessive Rekursion

$$R_n = R_0 (1 - \eta)^n. \tag{257}$$

Zur Berechnung von $R_0$ wiederholen wir die obige Betrachtung für den speziellen Fall, daß $n = 0$ und $\varrho = 0$. Dann erstreckt sich das betrachtete Energieintervall von $U = 0$ bis $dU = d\varrho$. In dieses Intervall rücken in der Zeit $dt = \frac{d\varrho}{a}$ alle diejenigen Oszillatoren ein, welche während dieser Zeit eine Emission er-

leiden. Das können nur solche Oszillatoren sein, deren Energie zur Zeit $t$ in den Intervallen zwischen

$$\varepsilon - d\varrho \text{ und } \varepsilon, \quad 2\varepsilon - d\varrho \text{ und } 2\varepsilon, \quad 3\varepsilon - d\varrho \text{ und } 3\varepsilon, \ldots$$

lag. Die Anzahl dieser Oszillatoren beträgt beziehungsweise

$$NR_0\,d\varrho, \quad NR_1\,d\varrho, \quad NR_2\,d\varrho,$$

ihre Summe, mit $\eta$ multipliziert, ergibt daher die gesuchte Zahl der emittierenden Oszillatoren:

$$N\eta(R_0 + R_1 + R_2 + \ldots)\,d\varrho, \tag{258}$$

und diese Zahl ist gleich derjenigen der (zur Zeit $t + dt$) in dem Energieintervall zwischen 0 und $d\varrho$ befindlichen Oszillatoren: $NR_0\,d\varrho$, woraus folgt:

$$R_0 = \eta(R_0 + R_1 + R_2 + \ldots). \tag{259}$$

Nun ist die Gesamtzahl aller Oszillatoren, nach (253), durch Integration über $\varrho$ von 0 bis $\varepsilon$, und Summation über $n$ von 0 bis $\infty$:

$$N = N\sum_{n=0}^{n=\infty}\int_0^{\varepsilon} R_{n,\varrho}\,d\varrho = N\sum R_n\,\varepsilon, \tag{260}$$

folglich

$$\sum R_n = \frac{1}{\varepsilon} \tag{261}$$

und nach (257) und (259):

$$R_0 = \frac{\eta}{\varepsilon}, \qquad R_n = \frac{\eta}{\varepsilon}(1-\eta)^n. \tag{262}$$

**§ 152.** Die gesamte im Zeitelement $dt = \frac{d\varrho}{a}$ emittierte Energie ergibt sich aus (258), wenn man bedenkt, daß jeder emittierende Oszillator seine ganze Schwingungsenergie verausgabt, zu:

$$\begin{aligned} &N\eta\,d\varrho(R_0 + 2R_1 + 3R_2 + \ldots)\varepsilon \\ &= N\eta\,d\varrho\,\eta\left(1 + 2(1-\eta) + 3(1-\eta)^2 + \ldots\right) \\ &= N\,d\varrho = N\,a\,dt, \end{aligned}$$

also gleich der in der nämlichen Zeit von allen Oszillatoren absorbierten Energie (250), wie es wegen des statistischen Gleichgewichts sein muß.

Fragen wir nun nach der mittleren Energie $\overline{U}$ eines Oszillators. Dieselbe ist offenbar gegeben durch die analog zu (260) gebaute Beziehung

Digitized by Google

$$N\bar{U} = N \cdot \sum_0^\infty \int_0^\varepsilon (n\varepsilon + \varrho) \cdot R_n \, d\varrho \,; \tag{263}$$

daraus folgt mit Benutzung von (262):

$$\bar{U} = \left(\frac{1}{\eta} - \frac{1}{2}\right)\varepsilon = \left(\frac{1}{\eta} - \frac{1}{2}\right) h\nu. \tag{264}$$

Da $\eta < 1$, so liegt $\bar{U}$ zwischen $\frac{h\nu}{2}$ und $\infty$. Daß $\bar{U}$ niemals kleiner als $\frac{h\nu}{2}$ werden kann, leuchtet auch unmittelbar ein, wenn man bedenkt, daß die Energie jedes Oszillators, auch wenn sie in einem Augenblick noch so klein ist, innerhalb einer bestimmten angebbaren Zeit den Wert $\varepsilon = h\nu$ annimmt.

**§ 153.** Die in den Formeln für den stationären Zustand enthaltene Wahrscheinlichkeitskonstante $\eta$ ist bestimmt durch das in § 147 aufgestellte Emissionsgesetz. Nach diesem ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, daß keine Emission stattfindet, zu der Wahrscheinlichkeit, daß Emission stattfindet, proportional der Intensität $\mathfrak{J}$ der den Oszillator anregenden Schwingung, also:

$$\frac{1-\eta}{\eta} = p\,\mathfrak{J}, \tag{265}$$

wobei der Proportionalitätsfaktor $p$ so zu bestimmen ist, daß für sehr große Schwingungsenergien die bekannten Formeln der klassischen Dynamik gelten.

Nun wird nach (264) für große Werte von $\bar{U}$ $\eta$ klein, also liefern für diesen speziellen Fall die Gleichungen (264) und (265):

$$\bar{U} = p\,h\nu\,\mathfrak{J},$$

und die von allen $N$ Oszillatoren in der Zeit $dt$ emittierte bzw. absorbierte Energie wird nach (250):

$$\frac{N\mathfrak{J}}{4L}\,dt = \frac{N\bar{U}}{4Lph\nu}\,dt. \tag{266}$$

Andrerseits hat schon H. Hertz die von einem linearen periodisch schwingenden Oszillator emittierte Energie aus der Maxwellschen Theorie berechnet. Er gibt für die in der Zeit einer halben Schwingung emittierte Energie den Ausdruck[1]):

$$\frac{\pi^4 E^2 l^2}{3\lambda^2},$$

[1] H. Hertz, Wied. Ann. **36**, p. 12, 1889.

Digitized by Google

wobei $\lambda$ die halbe Wellenlänge und das Produkt $El$ die, hier mit $C$ bezeichnete, Amplitude des Moments $f$ (§ 135) der Schwingungen bedeutet. Dies ergibt für die in der Zeit einer ganzen Schwingung emittierte Energie, wenn nun $\lambda$ die ganze Wellenlänge bezeichnet:

$$\frac{16\,\pi^4\,C^2}{3\,\lambda^3},$$

und für die von $N$ gleichen Oszillatoren in der Zeit $dt$ emittierte Energie, da $\lambda = \frac{c}{\nu}$:

$$N \cdot \frac{16\,\pi^4\,C^2\,\nu^4}{3\,c^3} \cdot dt.$$

Führt man hier nach (205), (207) und (208) die Energie $U$ eines Oszillators ein:

$$U = 2\,\pi^2\,\nu^2\,L\,C^2,$$

so ergibt sich für die von dem Oszillatorensystem emittierte Energie:

$$N \cdot \frac{8\,\pi^2\,\nu^2\,U}{3\,c^3\,L} \cdot dt \tag{267}$$

und durch Gleichsetzen der Ausdrücke (266) und (267) für die Größe des Proportionalitätsfaktors $p$:

$$p = \frac{3\,c^3}{32\,\pi^2\,h\,\nu^3}. \tag{268}$$

**§ 154.** Durch die Bestimmung von $p$ ist nun die Frage nach den Eigenschaften des statistischen Gleichgewichts zwischen dem System der Oszillatoren und der sie erregenden Strahlung allgemein beantwortet. Denn aus (265) ergibt sich:

$$\eta = \frac{1}{1 + p\,\mathfrak{Z}}$$

und weiter aus (262):

$$R_n = \frac{1}{\varepsilon}\,\frac{(p\,\mathfrak{Z})^n}{(1+p\,\mathfrak{Z})^{n+1}}. \tag{269}$$

Beim stationären Gleichgewicht ist also die Anzahl der Oszillatoren, deren Energie zwischen $n\,h\,\nu$ und $(n+1)\,h\,\nu$ liegt, nach Gleichung (253):

$$N\int_0^{\varepsilon} R_n\,d\varrho = N \cdot R_n\,\varepsilon = N\frac{(p\,\mathfrak{Z})^n}{(1+p\,\mathfrak{Z})^{n+1}}, \tag{270}$$

gültig für $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$

## Viertes Kapitel. Gesetz der normalen Energieverteilung. Elementarquanta der Materie und der Elektrizität.

**§ 155.** Nachdem wir im vorigen Kapitel den stationären Zustand eines Systems gleichmäßig bestrahlter Oszillatoren in allen Einzelheiten kennen gelernt haben, können wir jetzt den am Schluß des § 144 dargelegten Gedanken zur Ausführung bringen, indem wir den gefundenen stationären Zustand der Oszillatoren identifizieren mit dem im vorigen Abschnitt direkt aus der Quantenhypothese abgeleiteten Zustand der maximalen Entropie des Oszillatorensystems, und dann die Temperatur der Strahlung gleich der Temperatur der Oszillatoren setzen. In der Tat läßt sich durch geeignete Zuordnung der entsprechenden Größen vollständige Übereinstimmung der beiden Zustände erzielen.

Nach § 139 ändert sich im statistischen Gleichgewicht die „Verteilungsdichte“ $w$ der Oszillatoren sprungweise von Elementargebiet zu Elementargebiet, während nach § 138 innerhalb eines einzelnen Elementargebiets die Verteilung eine gleichmäßige ist. Dabei werden die Elementargebiete der Zustandsebene $(f\psi)$ begrenzt durch konzentrische, ähnliche und ähnlich liegende Ellipsen, die denjenigen Werten der Oszillatorenergie $U$ entsprechen, welche ein ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ bilden. Genau dasselbe haben wir jetzt für den stationären Zustand der gleichmäßig bestrahlten Oszillatoren gefunden, und zwar ergibt sich aus (270) die Verteilungsdichte $w_n$ im $n$. Elementargebiet, wenn man bedenkt, daß das $n$. Elementargebiet die Energien zwischen $(n-1)h\nu$ und $nh\nu$ umfaßt, folgendermaßen:

$$w_n = \frac{(p\mathfrak{J})^{n-1}}{(1+p\mathfrak{J})^n} = \frac{1}{p\mathfrak{J}}\left(\frac{p\mathfrak{J}}{1+p\mathfrak{J}}\right)^n. \tag{271}$$

Vollständige Übereinstimmung mit dem früheren Wert (220) von $w_n$ wird erzielt, wenn gesetzt wird:

$$\alpha = \frac{1}{p\mathfrak{J}} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{p\mathfrak{J}}{1+p\mathfrak{J}},$$

und jede dieser beiden Gleichungen führt nach (221) zu folgender Beziehung zwischen der Intensität der erregenden Schwingung $\mathfrak{J}$ und der Gesamtenergie $E$ der $N$ Oszillatoren:

$$p\mathfrak{J} = \frac{E}{Nh\nu} - \frac{1}{2}. \tag{272}$$



Digitized by Google

**§ 156.** Führen wir schließlich aus (223) die Temperatur $T$ ein, so ergibt sich aus der letzten Gleichung mit Rücksicht auf den Wert (268) des Proportionalitätsfaktors $p$:

$$\Im = \frac{32\pi^3 h\nu^3}{3c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{273}$$

ferner für die spezifische Intensität $\mathfrak{K}$ eines monochromatischen geradlinig polarisierten Strahles von der Schwingungszahl $\nu$, nach Gleichung (160):

$$\mathfrak{K} = \frac{h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{274}$$

und für die räumliche Energiedichte der gleichmäßigen monochromatischen unpolarisierten Strahlung von der Schwingungszahl $\nu$, nach Gleichung (159):

$$\mathfrak{u} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{275}$$

Da unter allen verschiedenartig zusammengesetzten Strahlungen die schwarze Strahlung dadurch ausgezeichnet ist, daß alle darin enthaltenen monochromatischen Strahlen die nämliche Temperatur besitzen (§ 93), so liefern diese Gleichungen auch das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum, d. h. im Emissionsspektrum eines in bezug auf das Vakuum schwarzen Körpers.

Bezieht man die spezifische Intensität eines monochromatischen Strahles nicht auf die Schwingungszahl $\nu$, sondern, wie es in der Experimentalphysik gewöhnlich geschieht, auf die Wellenlänge $\lambda$, so erhält man, mit Benutzung von (15) und (16), den Ausdruck:

$$E_\lambda = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1} = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \tag{276}$$

als die Intensität eines monochromatischen geradlinig polarisierten Strahles von der Wellenlänge $\lambda$, der von einem auf der Temperatur $T$ befindlichen schwarzen Körper senkrecht zur Oberfläche in das Vakuum emittiert wird. Die dazu gehörige räumliche Strahlungsdichte der unpolarisierten Strahlung ergibt sich durch Multiplikation von $E_\lambda$ mit $\frac{8\pi}{c}$.

Digitized by Google

Die experimentelle Prüfung der Gleichung (276) hat bisher eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung ergeben[1]. Nach den neuesten Messungen in der physikalisch-technischen Reichsanstalt[2] ist der Wert der zweiten Strahlungskonstanten $c_2$ angenähert:

$$c_2 = \frac{ch}{k} = 1{,}436 \text{ cm} \cdot \text{grad}. \qquad (277)$$

Zur Geschichte der Strahlungsgleichung findet man Näheres in den Originalabhandlungen und in der ersten Auflage dieses Buches. Hier sei nur noch bemerkt, daß die Gleichung (276) nicht etwa einfach aus Strahlungsmessungen extrapoliert wurde, sondern daß sie sich ursprünglich ergab auf der Suche nach dem möglichst einfachen mit den vorliegenden Messungen verträglichen Zusammenhang zwischen der Entropie und der Energie eines mitschwingenden Oszillators.

**§ 157.** Durch die Temperatur eines Strahles ist natürlich auch seine Entropie bestimmt. In der Tat gelangt man leicht durch Kombination der Gleichungen (135) und (274) zu dem Ausdruck der Entropiestrahlung $\mathfrak{L}$ eines monochromatischen geradlinig polarisierten Strahles von der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}$ und der Schwingungszahl $\nu$:

$$\mathfrak{L} = \frac{k\nu^2}{c^2}\left\{\left(1+\frac{c^2\mathfrak{K}}{h\nu^3}\right)\log\left(1+\frac{c^2\mathfrak{K}}{h\nu^3}\right) - \frac{c^2\mathfrak{K}}{h\nu^3}\log\frac{c^2\mathfrak{K}}{h\nu^3}\right\} \qquad (278)$$

als bestimmtere Fassung der Gleichung (134) des Wienschen Verschiebungsgesetzes.

Ferner folgt aus (135) mit Rücksicht auf (275) die räumliche Entropiedichte $\mathfrak{s}$ einer gleichmäßigen monochromatischen unpolarisierten Strahlung in ihrer Abhängigkeit von der räumlichen Energiedichte $u$:

$$\mathfrak{s} = \frac{8\pi k\nu^2}{c^3}\left\{\left(1+\frac{c^3 u}{8\pi h\nu^3}\right)\log\left(1+\frac{c^3 u}{8\pi h\nu^3}\right) - \frac{c^3 u}{8\pi h\nu^3}\log\frac{c^3 u}{8\pi h\nu^3}\right\} \qquad (279)$$

als bestimmtere Fassung der Gleichung (119).

**§ 158.** Für kleine Werte von $\lambda T$ (d. h. klein gegen die Konstante $\frac{ch}{k}$) geht (276) über in die Gleichung:

[1] Vgl. u. a. H. Rubens und F. Kurlbaum, Sitz. Ber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin, vom 25. Okt. 1900, p. 929. Ann. d. Phys. **4**, p. 649, 1901. F. Paschen, Ann. d. Phys. **4**, p. 277, 1901. O. Lummer und E. Pringsheim, Ann. d. Phys. **6**, p. 210, 1901. Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt vom J. 1911. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1912, April, p. 134 f.

[2] Nach einer gütigen Privatmitteilung des Präsidenten Hrn. Warburg.



Digitized by Google

$$E_\lambda = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{c h}{k \lambda T}}, \tag{280}$$

welche das „Wiensche Energieverteilungsgesetz" ausspricht.[1]

Die spezifische Strahlungsintensität $\mathfrak{R}$ wird dann nach (274):

$$\mathfrak{R} = \frac{h \nu^3}{c^2} \cdot e^{-\frac{h \nu}{k T}} \tag{281}$$

und die räumliche Energiedichte u nach (275):

$$u = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \cdot e^{-\frac{h \nu}{k T}}. \tag{282}$$

**§ 159.** Für große Werte von $\lambda T$ hingegen wird aus (276):

$$E_\lambda = \frac{c k T}{\lambda^4}, \tag{283}$$

eine Beziehung, die zuerst von Lord Rayleigh[2] aufgestellt worden ist, und die wir daher als „Rayleighsches Strahlungsgesetz" bezeichnen können.

Für die spezifische Strahlungsintensität $\mathfrak{R}$ ergibt sich dann aus (274):

$$\mathfrak{R} = \frac{k \nu^2 T}{c^2} \tag{284}$$

und für die räumliche Energiedichte u der monochromatischen Strahlung aus (275):

$$u = \frac{8 \pi k \nu^2 T}{c^3}. \tag{285}$$

Das Rayleighsche Strahlungsgesetz besitzt hervorragendes theoretisches Interesse aus dem Grunde, weil es diejenige Energieverteilung darstellt, welche man aus der klassischen Dynamik, ohne Einführung der Quantenhypothese, für die im statistischen Gleichgewicht mit Körpermolekülen befindliche Strahlung erhält.[3] Dies ist auch schon daraus zu erkennen, daß für einen verschwindend kleinen Wert des elementaren Wirkungsquantums $h$ die allgemeine Formel (276) in die Rayleighsche Formel (283) übergeht. Vgl. auch weiter unten § 168f.

**§ 160.** Für die räumliche Gesamtdichte $u$ der schwarzen Strahlung bei irgend einer Temperatur $T$ ergibt sich aus (275):

[1] W. Wien, Wied. Ann. **58**, p. 662, 1896.

[2] Lord Rayleigh, Phil. Mag. **49**, p. 539, 1900.

[3] J. H. Jeans. Phil. Mag. Febr. 1909, p. 229. H. A. Lorentz, Nuovo Cimento, Serie V, Vol. XVI, 1908.

Digitized by Google

$$u = \int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

oder: $$u = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \left( e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \ldots \right) \nu^3 d\nu$$

und durch gliedweise Integration:

$$u = \frac{48\pi h}{c^3} \left( \frac{kT}{h} \right)^4 \alpha, \tag{286}$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\alpha = 1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \ldots = 1{,}0823. \tag{287}$$

Hierdurch ist das STEFAN-BOLTZMANNsche Gesetz (75) ausgedrückt, mit der näheren Maßgabe, daß die Konstante dieses Gesetzes:

$$a = \frac{48\pi\alpha k^4}{c^3 h^3}. \tag{288}$$

**§ 161.** Für diejenige Wellenlänge $\lambda_m$, welcher im Spektrum der schwarzen Strahlung das Maximum der Strahlungsintensität $E_\lambda$ entspricht, ergibt sich aus der Gleichung (276):

$$\left( \frac{dE_\lambda}{d\lambda} \right)_{\lambda = \lambda_m} = 0.$$

Die Ausführung der Differentiation liefert, wenn man zur Abkürzung setzt:

$$\frac{ch}{k\lambda_m T} = \beta,$$

$$e^{-\beta} + \frac{\beta}{5} - 1 = 0.$$

Die Wurzel dieser transzendenten Gleichung ist:

$$\beta = 4{,}9651, \tag{289}$$

mithin ist $\lambda_m T = \frac{ch}{\beta k}$, also konstant, wie es das WIENsche Verschiebungsgesetz verlangt. Durch Vergleichung mit (109) erhält man die Bedeutung der Konstanten $b$:

$$b = \frac{ch}{\beta k}, \tag{290}$$

und aus (277):

$$b = \frac{c_2}{\beta} = \frac{1{,}436}{4{,}9651} = 0{,}289 \text{ cm} \cdot \text{grad} \tag{291}$$

während (§ 89) von LUMMER und PRINGSHEIM 0,294, von PASCHEN 0,292 gemessen wurde.

Digitized by Google

**§ 162.** Mit Hilfe der gemessenen Werte von $a$ und $c_2$ lassen sich die universellen Konstanten $h$ und $k$ leicht berechnen. Es folgt nämlich aus den Gleichungen (277) und (288):

$$h = \frac{a c_2^4}{48 \pi \alpha c}, \qquad k = \frac{a c_2^3}{48 \pi \alpha}. \tag{292}$$

Dies ergibt mit den angegebenen Werten[1] der Konstanten $a, c_2, \alpha, c$:

$$h = 6{,}415 \cdot 10^{-27}\ \text{erg} \cdot \text{sec}, \qquad k = 1{,}34 \cdot 10^{-16}\ \frac{\text{erg}}{\text{grad}}. \tag{293}$$

**§ 163.** Zur Enthüllung der vollen physikalischen Bedeutung des elementaren Wirkungsquantums $h$ wird es noch mannigfacher Forschungsarbeit bedürfen. Dagegen gestattet der gefundene Wert von $k$ leicht, den allgemeinen Zusammenhang zwischen der Entropie $S$ und der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit $W$, wie er durch die universelle Gleichung (164) ausgedrückt ist, nunmehr auch numerisch im C.G.S.-System anzugeben. Es ist nämlich danach ganz allgemein die Entropie eines physikalischen Systems:

$$S = 1{,}34 \cdot 10^{-16} \cdot \log W\ \frac{\text{erg}}{\text{grad}}. \tag{294}$$

Diese Gleichung kann als die allgemeinste Definition der Entropie angesehen werden. Dabei ist die thermodynamische Wahrscheinlichkeit $W$ eine durch den makroskopischen Zustand des Systems vollkommen bestimmte ganze Zahl.

In der Anwendung auf die kinetische Gastheorie erhalten wir aus Gleichung (194) für das Verhältnis der Molekülmasse zur Molmasse:

$$\omega = \frac{k}{R} = \frac{1{,}34 \cdot 10^{-16}}{831 \cdot 10^5} = 1{,}61 \cdot 10^{-24}, \tag{295}$$

d. h. auf ein Mol gehen

$$\frac{1}{\omega} = 6{,}20 \cdot 10^{23}$$

Moleküle, wobei immer das Sauerstoffmol $O_2 = 32\,\text{g}$ vorausgesetzt ist. Daher ist z. B. die absolute Masse eines Wasserstoffatoms ($\frac{1}{2} H_2 = 1{,}008\,\text{g}$) gleich $1{,}62 \cdot 10^{-24}\,\text{g}$. Damit wird die Anzahl der bei 0° C. und Atmosphärendruck in 1 ccm enthaltenen Moleküle eines idealen Gases:

[1] Für $a$ ist hier und später statt des Wertes (79) der aus $\sigma = ac/4 = 5{,}54 \cdot 10^{-5}$ folgende Wert $a = 7{,}39 \cdot 10^{-15}$ benützt, als definitives Resultat der neuesten Messungen von Hrn. W. Westphal, für dessen freundliche Mitteilung ich ihm, ebenso wie auch Hrn. H. Rubens, zu Dank verpflichtet bin. (November 1912.)

$$\mathfrak{N} = \frac{76 \cdot 13{,}6 \cdot 981}{831 \cdot 10^5 \cdot 273 \cdot \omega} = 2{,}77 \cdot 10^{19}. \qquad (296)$$

Die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls bei der absoluten Temperatur $T = 1$ ist nach (200) im absoluten C.G.S.-System:

$$\tfrac{3}{2} k = 2{,}01 \cdot 10^{-16}. \qquad (297)$$

Allgemein wird die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls durch das Produkt dieser Zahl und der absoluten Temperatur $T$ ausgedrückt.

Das Elementarquantum der Elektrizität, oder die freie elektrische Ladung eines einwertigen Ions oder Elektrons ist im elektrostatischen Maße:

$$\varepsilon = \omega \cdot 9654 \cdot 3 \cdot 10^{10} = 4{,}67 \cdot 10^{-10}. \qquad (298)$$

Da die hier benutzten Formeln absolute Genauigkeit beanspruchen, so ist der Annäherungsgrad, mit welchem diese Zahlen die entsprechenden physikalischen Konstanten darstellen, nur bedingt durch die Genauigkeit der Messungen der beiden Strahlungskonstanten $a$ und $c_2$.

**§ 164. Natürliche Maßeinheiten.** Alle bisher in Gebrauch genommenen physikalischen Maßsysteme, auch das sogenannte absolute C.G.S.-System, verdanken ihren Ursprung insofern dem Zusammentreffen zufälliger Umstände, als die Wahl der jedem System zugrunde liegenden Einheiten nicht nach allgemeinen, notwendig für alle Orte und Zeiten bedeutungsvollen Gesichtspunkten, sondern wesentlich mit Rücksicht auf die speziellen Bedürfnisse unserer irdischen Kultur getroffen ist. So sind die Einheiten der Länge und der Zeit aus den gegenwärtigen Dimensionen und der gegenwärtigen Bewegung unseres Planeten hergeleitet worden, ferner die Einheit der Masse und der Temperatur aus der Dichte und den Fundamentalpunkten des Wassers, als derjenigen Flüssigkeit, die an der Erdoberfläche die wichtigste Rolle spielt, genommen bei einem Druck, der der mittleren Beschaffenheit der uns umgebenden Atmosphäre entspricht. An dieser Willkür würde prinzipiell auch nichts Wesentliches geändert werden, wenn etwa zur Längeneinheit die unveränderliche Wellenlänge des Na-Lichtes genommen würde. Denn die Auswahl gerade des Na unter den vielen chemischen Elementen könnte wiederum nur etwa durch sein häufiges Vorkommen auf

der Erde oder etwa durch seine für unser Auge glänzende Doppellinie, die keineswegs einzig in ihrer Art dasteht, gerechtfertigt werden. Es wäre daher sehr wohl denkbar, daß zu einer anderen Zeit, unter veränderten äußeren Bedingungen, jedes der bisher in Gebrauch genommenen Maßsysteme seine ursprüngliche natürliche Bedeutung teilweise oder gänzlich verlieren würde.

Dem gegenüber dürfte es nicht ohne Interesse sein, zu bemerken, daß mit Zuhilfenahme der beiden in dem universellen Strahlungsgesetz auftretenden Konstanten $h$ und $k$ die Möglichkeit gegeben ist, Einheiten für Länge, Masse, Zeit und Temperatur aufzustellen, welche, unabhängig von speziellen Körpern oder Substanzen, ihre Bedeutung für alle Zeiten und für alle, auch außerirdische und außermenschliche Kulturen notwendig behalten und welche daher als „natürliche Maßeinheiten" bezeichnet werden können.

Die Mittel zur Festsetzung der vier Einheiten für Länge, Masse, Zeit und Temperatur werden gegeben durch die beiden erwähnten Konstanten $h$ und $k$, ferner durch die Größe der Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit $c$ im Vakuum und durch die der Gravitationskonstante $f$. Bezogen auf Zentimenter, Gramm, Sekunde und Celsiusgrad sind die Zahlenwerte dieser vier Konstanten die folgenden:

$$h = 6{,}415 \cdot 10^{-27} \frac{\text{g cm}^2}{\text{sec}},$$

$$k = 1{,}34 \cdot 10^{-16} \frac{\text{g cm}^2}{\text{sec}^2 \text{ grad}},$$

$$c = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}},$$

$$f = 6{,}685 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^3}{\text{g sec}^2}.$$ [1]

Wählt man nun die „natürlichen Einheiten" so, daß im neuen Maßsystem jede der vorstehenden vier Konstanten den Wert 1 annimmt, so erhält man als Einheit der Länge die Größe:

$$\sqrt{\frac{fh}{c^3}} = 3{,}99 \cdot 10^{-33} \text{ cm},$$

als Einheit der Masse:

$$\sqrt{\frac{ch}{f}} = 5{,}37 \cdot 10^{-5} \text{ g},$$

als Einheit der Zeit:

[1] F. Richarz und O. Krigar-Menzel, Wied. Ann. **66**, p. 190, 1898.

Digitized by Google

$$\sqrt{\frac{fh}{c^5}} = 1{,}33 \cdot 10^{-43}\,\text{sec},$$

als Einheit der Temperatur:

$$\frac{1}{k}\sqrt{\frac{c^5 h}{f}} = 3{,}60 \cdot 10^{32}\,\text{grad}.$$

Diese Größen behalten ihre natürliche Bedeutung so lange bei, als die Gesetze der Gravitation, der Lichtfortpflanzung im Vakuum und die beiden Hauptsätze der Thermodynamik in Gültigkeit bleiben, sie müssen also, von den verschiedensten Intelligenzen nach den verschiedensten Methoden gemessen, sich immer wieder als die nämlichen ergeben.

**§ 165.** Die im § 156 ausgedrückten Beziehungen zwischen Strahlungsintensität und Temperatur gelten für die Strahlung im reinen Vakuum. Befindet sich die Strahlung in einem Medium vom Brechungsexponenten $n$, so wird die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Schwingungszahl und der Temperatur durch den Satz des § 39 geregelt, daß das Produkt der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ und des Quadrats der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlung für alle Substanzen den nämlichen Wert hat. Die Form dieser universellen Funktion (42) ergibt sich ohne weiteres aus (274) zu:

$$\mathfrak{K} q^2 = \frac{\varepsilon_\nu}{a_\nu} q^2 = \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{299}$$

Da nun der Brechungsexponent $n$ der Fortpflanzungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional ist, so tritt für ein Medium mit dem Brechungsexponent $n$ an die Stelle von (274) die allgemeinere Beziehung:

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{h\nu^3 n^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{300}$$

und ebenso an die Stelle von (275) die allgemeinere Beziehung:

$$\mathfrak{u} = \frac{8\pi h\nu^3 n^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{301}$$

Diese Ausdrücke gelten natürlich zugleich für die Emission eines in bezug auf das Medium mit dem Brechungsexponenten $n$ schwarzen Körpers.

**§ 166.** Wir wollen die gefundenen Strahlungsgesetze nun dazu benutzen, um die Temperatur einer monochromatischen

unpolarisierten Strahlung von gegebener Intensität zu berechnen, welche von einer kleinen Fläche (Spalt) in senkrechter Richtung emittiert und durch ein beliebiges System diathermaner, durch zentrierte brechende (oder spiegelnde) Kugelflächen voneinander getrennter Medien nahe der Achse hindurchgegangen ist. Eine solche Strahlung besteht aus homozentrischen Bündeln und entwirft daher hinter jeder brechenden Fläche ein reelles oder virtuelles Bild der emittierenden Fläche, wiederum senkrecht zur Achse. Das letzte Medium nehmen wir zunächst, wie das erste, als reines Vakuum an. Dann handelt es sich für die Bestimmung der Strahlungstemperatur nach Gleichung (274) nur um die Berechnung der spezifischen Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ im letzten Medium, und diese ist gegeben durch die Gesamtintensität der monochromatischen Strahlung $I_\nu$, die Größe der Bildfläche $F$, und den räumlichen Öffnungswinkel $\Omega$ des durch einen Punkt des Bildes hindurchgehenden Strahlenkegels. Denn die spezifische Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ ist nach (13) dadurch bestimmt, daß durch ein Flächenelement $d\sigma$ in senkrechter Richtung innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ in der Zeit $dt$ die dem Schwingungsintervall von $\nu$ bis $\nu + d\nu$ entsprechende Energiemenge:

$$2\,\mathfrak{K}_\nu\, d\sigma\, d\Omega\, d\nu\, dt$$

unpolarisierten Lichtes hindurchgestrahlt wird. Bedeutet nun $d\sigma$ ein Element der Bildfläche im letzten Medium, so besitzt hiernach die gesamte betrachtete auf das Bild fallende monochromatische Strahlung die Intensität:

$$I_\nu = 2\,\mathfrak{K}_\nu \int d\sigma \int d\Omega .$$

$I_\nu$ ist von der Dimension einer Energiemenge, da das Produkt $d\nu \cdot dt$ eine reine Zahl ist. Das erste Integral ist die ganze Fläche $F$ des Bildes, das zweite ist der räumliche Öffnungswinkel $\Omega$ des durch einen Punkt der Bildfläche hindurchgehenden Strahlenkegels. Daher erhält man:

(302) $$I_\nu = 2\,\mathfrak{K}_\nu F\Omega ,$$

und daraus mit Benutzung von (274) als Temperatur der Strahlung:

(303) $$T = \frac{h\nu}{k} \cdot \frac{1}{\log\left(\frac{2h\nu^3 F\Omega}{c^2 I_\nu} + 1\right)} .$$

Digitized by Google

Wenn das betrachtete diathermane Medium nicht das Vakuum ist, sondern den Brechungsexponenten $n$ besitzt, so tritt an die Stelle von (274) die allgemeinere Beziehung (300), und man erhält statt der letzten Gleichung:

$$T = \frac{h\nu}{k} \cdot \frac{1}{\log\left(\frac{2h\nu^3 F\Omega n^2}{c^2 I_\nu} + 1\right)} \tag{304}$$

oder, mit Substitution der Zahlenwerte von $c$, $h$ und $k$:

$$T = \frac{0{,}479 \cdot 10^{-10} \cdot \nu}{\log\left(\frac{1{,}43 \cdot 10^{-47} \nu^3 F\Omega n^2}{I_\nu} + 1\right)} \text{ grad Cels.}$$

Hierbei ist der natürliche Logarithmus zu nehmen, und $I_\nu$ ist in erg, $\nu$ in reziproken Sekunden, $F$ in Quadratzentimetern auszudrücken. Bei sichtbaren Strahlen wird man den Summanden 1 im Nenner meistens weglassen können.

Die so berechnete Temperatur bleibt der betrachteten Strahlung so lange erhalten, als sie sich in dem diathermanen Medium ungestört fortpflanzt, auch wenn sie sich bis in beliebige Entfernungen und in beliebig große Räume ausbreitet. Denn wenn auch in größeren Entfernungen eine immer kleinere Energiemenge durch ein Flächenelement von bestimmter Größe hindurchstrahlt, so verteilt sich dieselbe dafür auf einen um so schmaleren, von dem Elemente ausgehenden Strahlenkegel, so daß der Wert von $\mathfrak{R}$ ganz ungeändert bleibt. Daher ist die freie Ausbreitung der Strahlung ein vollkommen reversibler Vorgang. (Vgl. oben § 144.) Die Umkehrung desselben läßt sich etwa mit Hilfe eines passenden Hohlspiegels oder einer Sammellinse realisieren.

Fragen wir nun weiter nach der Temperatur der Strahlung in den übrigen Medien, die zwischen den einzelnen brechenden oder spiegelnden Kugelflächen liegen. In jedem dieser Medien besitzt die Strahlung eine bestimmte Temperatur, die durch die letzte Formel gegeben ist, wenn man sie auf das von der Strahlung in diesem Medium erzeugte reelle oder virtuelle Bild bezieht.

Die Schwingungszahl $\nu$ der monochromatischen Strahlung ist selbstverständlich in allen Medien dieselbe; ferner ist nach den Gesetzen der geometrischen Optik das Produkt $n^2 F\Omega$ in allen Medien gleich. Wenn daher auch noch die Gesamtintensität der Strahlung $I_\nu$ bei der Brechung (oder Reflexion) an einer

Fläche konstant bleibt, so bleibt auch $T$ konstant, oder mit anderen Worten: Die Temperatur eines homozentrischen Strahlenbündels wird durch regelmäßige Brechung oder Reflexion nicht geändert, falls dabei kein Energieverlust der Strahlung eintritt. Jede Schwächung der Gesamtintensität $I_\nu$ aber, durch Spaltung der Strahlung, sei es in zwei oder in viele verschiedene Richtungen, wie bei der diffusen Reflexion, führt zu einer Erniedrigung der Temperatur $T$ des Strahlenbündels. Tatsächlich findet ja im allgemeinen bei jeder Brechung oder Reflexion ein bestimmter Energieverlust durch Reflexion oder Brechung, und mithin auch eine Temperaturerniedrigung statt. Hier kommt also der prinzipielle Unterschied scharf zur Geltung, den es macht, ob eine Strahlung lediglich durch freie Ausbreitung, oder ob sie durch Spaltung bez. Absorption geschwächt wird. Im ersten Fall bleibt die Temperatur konstant, im zweiten wird sie erniedrigt.[1]

**§ 167.** Nachdem die Gesetze der Emission eines schwarzen Körpers festgestellt sind, läßt sich mit Hilfe des Kirchhoffschen Gesetzes (48) das Emissionsvermögen $E$ eines beliebigen Körpers berechnen, wenn sein Absorptionsvermögen $A$, bez. sein Reflexionsvermögen $1 - A$ bekannt ist. Bei Metallen gestaltet sich diese Berechnung besonders einfach für lange Wellen, nachdem E. Hagen und H. Rubens[2] experimentell gezeigt haben, daß das Reflexionsvermögen und überhaupt das ganze optische Verhalten der Metalle in dem genannten Spektralgebiete durch die einfachen Maxwellschen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes für homogene Leiter dargestellt wird und somit nur von der spezifischen Leitungsfähigkeit für stationäre galvanische Ströme abhängt. Daher läßt sich das Emissionsvermögen eines Metalls für lange Wellen vollständig ausdrücken durch seine galvanische Leitungsfähigkeit in Verbindung mit den Formeln für die schwarze Strahlung.[3]

---

[1] Deshalb ist aber doch die reguläre Brechung und Reflexion kein irreversibler Vorgang. Denn der gebrochene und der reflektierte Strahl sind miteinander kohärent, und die Entropie zweier kohärenter Strahlen ist nicht gleich der Summe der Entropien der Einzelstrahlen. Vgl. oben § 104. Dagegen gehört die Beugung zu den irreversibeln Vorgängen. M. Laue, Ann. d. Phys. 31, p. 547, 1910.

[2] E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. 11, p. 873, 1903.

[3] E. Aschkinass, Ann. d. Phys. 17, p. 960, 1905.

Digitized by

**§ 168.** Es gibt aber auch einen Weg zur direkten theoretischen Bestimmung sowohl der galvanischen Leitungsfähigkeit und damit des Absorptionsvermögens $A$ als auch des Emissionsvermögens $E$ von Metallen gerade für lange Wellen, wenn man von den Anschauungen der Elektronentheorie ausgeht, wie sie von E. Riecke[1] und namentlich von P. Drude[2] für die thermischen und elektrischen Vorgänge in den Metallen ausgebildet worden sind. Hiernach beruhen alle diese Vorgänge auf den schnellen unregelmäßigen Bewegungen der Elektronen, die zwischen den entgegengesetzt elektrisch geladenen ponderablen Metallmolekülen hin und her fliegen und von ihnen, wie auch untereinander, beim Zusammenstoß abprallen, ähnlich wie Gasmoleküle, wenn sie ein festes Hindernis oder sich gegenseitig treffen. Die Geschwindigkeit der Wärmebewegungen der ponderablen Moleküle ist nämlich gegen die der Elektronen zu vernachlässigen, weil im stationären Zustand die mittlere lebendige Kraft der Bewegung eines ponderablen Moleküles gleich derjenigen eines Elektrons ist [vgl. oben Gleichung (200)], und weil die träge Masse eines ponderablen Moleküles die eines Elektrons um mehr als das Tausendfache übertrifft. Besteht nun im Innern des Metalls ein elektrisches Feld, so werden die entgegengesetzt geladenen Partikel nach entgegengesetzten Seiten getrieben, mit durchschnittlichen Geschwindigkeiten, die wesentlich mit von der mittleren freien Weglänge abhängen, und hieraus resultiert die Leitungsfähigkeit des Metalls für den galvanischen Strom. Andererseits ergibt sich das Emissionsvermögen des Metalls für strahlende Wärme aus der Berechnung der Stöße der Elektronen. Denn solange ein Elektron mit konstanter Geschwindigkeit in konstanter Richtung fliegt, bleibt seine kinetische Energie konstant und es findet keine Ausstrahlung von Energie statt; sobald es aber durch einen Stoß eine Änderung seiner Geschwindigkeitskomponenten erleidet, wird ein gewisser aus der Elektrodynamik zu berechnender Betrag von Energie, der sich stets in der Form einer Fourierschen Reihe darstellen läßt, in den umgebenden Raum ausgestrahlt, ganz ebenso, wie man sich die Röntgenstrahlung entstanden denkt durch den Anprall der von der

[1] E. Riecke, Wied. Ann. **66**, p. 353, 1898.
[2] P. Drude, Ann. d. Phys. **1**, p. 566, 1900.

Kathode fortgeschleuderten Elektronen gegen die Antikathode. Vom Standpunkt der Quantenhypothese aus läßt sich diese Berechnung bis jetzt allerdings nur unter der Voraussetzung eindeutig durchführen, daß während der Zeit einer Partialschwingung der FOURIERschen Reihe eine große Anzahl von Elektronenstößen stattfinden, d. h. für verhältnismäßig lange Wellen, weil es dann auf das elementare Stoßgesetz im einzelnen nicht wesentlich ankommt.

Diese Methode kann man nun offenbar dazu benutzen, um auf einem neuen, von dem früher eingeschlagenen ganz unabhängigen Wege die Gesetze der schwarzen Strahlung für lange Wellen abzuleiten. Denn wenn man das so berechnete Emissionsvermögen $E$ des Metalls dividiert durch das mittels der galvanischen Leitungsfähigkeit bestimmte Absorptionsvermögen $A$ desselben Metalls, so muß nach dem KIRCHHOFFschen Gesetz (48) das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers, unabhängig von jeder speziellen Substanz, resultieren. Auf diese Weise hat H. A. LORENTZ[1] in einer tiefgehenden Untersuchung das Strahlungsgesetz eines schwarzen Körpers abgeleitet und ist dabei zu einem Resultat gekommen, das inhaltlich genau mit der Gleichung (283) übereinstimmt, wobei auch die Konstante $k$ mit der Gaskonstanten $R$ wieder durch die Gleichung (193) zusammenhängt. Diese Art der Begründung der Strahlungsgesetze ist zwar, wie gesagt, auf das Gebiet langer Wellen beschränkt, aber dafür gewährt sie einen tieferen, höchst bedeutungsvollen Einblick in den Mechanismus der Elektronenbewegungen und der durch sie bedingten Strahlungsvorgänge in Metallen. Zugleich wird dadurch die oben in § 111 geschilderte Auffassung ausdrücklich bestätigt, wonach das Normalspektrum als zusammengesetzt aus einer großen Schar gänzlich unregelmäßiger Elementarvorgänge betrachtet werden kann.

**§ 169.** Eine weitere interessante Bestätigung des Strahlungsgesetzes schwarzer Körper für lange Wellen und des Zusammenhanges der Strahlungskonstanten $k$ mit der absoluten Masse der ponderablen Moleküle hat J. H. JEANS[2] aufgefunden, auf einem schon vorher von Lord RAYLEIGH[3] beschrittenen Wege, welcher

[1] H. A. LORENTZ, Proc. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 1903, p. 666.
[2] J. H. JEANS, Phil. Mag., 10, p. 91, 1905.
[3] Lord RAYLEIGH, Nature 72, p. 54 und p. 243, 1905.

Digitized by Google

sich dadurch wesentlich von dem hier eingeschlagenen unterscheidet, daß er die Heranziehung von speziellen Wechselwirkungen zwischen der Materie (Moleküle, Oszillatoren) und dem Äther ganz vermeidet und im wesentlichen nur auf die Vorgänge im durchstrahlten Vakuum eingeht. Den Ausgangspunkt dieser Betrachtungsweise liefert folgender Satz der statistischen Mechanik (vgl oben § 140). Wenn in einem den HAMILTONschen Bewegungsgleichungen gehorchenden System, dessen Zustand durch die Werte einer großen Anzahl von unabhängigen Variabeln bestimmt ist, und dessen Gesamtenergie sich additiv aus verschiedenen von den einzelnen Zustandsvariablen quadratisch abhängigen Teilen zusammensetzt, irreversible Prozesse stattfinden, so vollziehen sich diese durchschnittlich immer in der Richtung, daß die auf die einzelnen unabhängigen Zustandsvariablen entfallenden Teilenergien sich gegenseitig ausgleichen, so daß schließlich, bei Erreichung des statistischen Gleichgewichts, alle im Mittel einander gleich geworden sind. Nach diesem Satze läßt sich also in einem solchen System die stationäre Energieverteilung angeben, sobald man nur die unabhängigen Variabeln kennt, durch welche der Zustand bestimmt ist.

Wir denken uns nun ein reines Vakuum in der Form eines Würfels von der Kantenlänge $l$, mit metallisch spiegelnden Seitenflächen. Legt man den Koordinatenanfangspunkt in eine Ecke des Würfels und die Koordinatenachsen in die anstoßenden Kanten, so wird ein in diesem Hohlraum möglicher elektromagnetischer Vorgang dargestellt durch das folgende System von Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= \cos\frac{a\pi x}{l}\cdot\sin\frac{b\pi y}{l}\cdot\sin\frac{c\pi z}{l}\cdot(e_1\cos 2\pi\nu t + e_1'\sin 2\pi\nu t),\\
\mathfrak{E}_y &= \sin\frac{a\pi x}{l}\cdot\cos\frac{b\pi y}{l}\cdot\sin\frac{c\pi z}{l}\cdot(e_2\cos 2\pi\nu t + e_2'\sin 2\pi\nu t),\\
\mathfrak{E}_z &= \sin\frac{a\pi x}{l}\cdot\sin\frac{b\pi y}{l}\cdot\cos\frac{c\pi z}{l}\cdot e_3\cos 2\pi\nu t + e_3'\sin 2\pi\nu t),\\
\mathfrak{H}_x &= \sin\frac{a\pi x}{l}\cdot\cos\frac{b\pi y}{l}\cdot\cos\frac{c\pi z}{l}\cdot(h_1\sin 2\pi\nu t - h_1'\cos 2\pi\nu t),\\
\mathfrak{H}_y &= \cos\frac{a\pi x}{l}\cdot\sin\frac{b\pi y}{l}\cdot\cos\frac{c\pi z}{l}\cdot(h_2\sin 2\pi\nu t - h_2'\cos 2\pi\nu t),\\
\mathfrak{H}_z &= \cos\frac{a\pi x}{l}\cdot\cos\frac{b\pi y}{l}\cdot\sin\frac{c\pi z}{l}\cdot(h_3\sin 2\pi\nu t - h_3'\cos 2\pi\nu t),
\end{aligned}\right\}\quad(305)$$

Digitized by Google

wobei a, b, c irgend drei positive ganze Zahlen bedeuten. Die Grenzbedingungen sind in diesen Ausdrücken dadurch befriedigt, daß für die sechs Grenzflächen $x = 0$, $x = l$, $y = 0$, $y = l$, $z = 0$, $z = l$ die tangentiellen Komponenten der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ verschwinden. Die MAXWELLschen Feldgleichungen (52) werden ebenfalls, wie man durch Substitution erkennen kann, sämtlich befriedigt, wenn zwischen den Konstanten gewisse Beziehungen bestehen, welche sich alle in einen einzigen Satz zusammenfassen lassen: Bezeichnet man mit $a$ eine gewisse positive Konstante, so bestehen zwischen den neun quadratisch angeordneten Größen:

$$\begin{array}{ccc} \frac{a c}{2 l \nu} & \frac{b c}{2 l \nu} & \frac{c c}{2 l \nu} \\ \frac{h_1}{a} & \frac{h_2}{a} & \frac{h_3}{a} \\ \frac{e_1}{a} & \frac{e_2}{a} & \frac{e_3}{a} \end{array}$$

alle diejenigen Relationen, welche die neun sogenannten „Richtungskosinus“ zweier orthogonaler rechtshändiger Koordinatensysteme, d. h. die Kosinus der Winkel je zweier Achsen der beiden Systeme, erfüllen.

Daher ist die Summe der Quadrate der Glieder jeder Horizontalreihe oder jeder Vertikalreihe = 1, also z. B.

$$\frac{c^2}{4 l^2 \nu^2} (a^2 + b^2 + c^2) = 1 \tag{306}$$

$$h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 = a^2 = e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 .$$

Ferner ist die Summe der Produkte entsprechender Glieder in je zwei Parallelreihen gleich null. Also z. B.

$$a e_1 + b e_2 + c e_3 = 0 , \tag{307}$$

$$a h_1 + b h_2 + c h_3 = 0 .$$

Ferner gelten Relationen von der Form:

$$\frac{h_1}{a} = \frac{e_2}{a} \cdot \frac{c c}{2 l \nu} - \frac{e_3}{a} \cdot \frac{b c}{2 l \nu} ,$$

also:

$$h_1 = \frac{c}{2 l \nu} (c e_2 - b e_3), \text{ usw.} \tag{308}$$

Wenn die ganzen Zahlen a, b, c gegeben sind, so ist nach (306) die Schwingungszahl $\nu$ unmittelbar dadurch bestimmt. Dann

Digitized by Google

lassen sich von den sechs Größen $e_1$, $e_2$, $e_3$, $h_1$, $h_2$, $h_3$ nur noch zwei beliebig wählen, die übrigen sind dann eindeutig, und zwar linear und homogen, durch sie bestimmt. Nimmt man z. B. $e_1$ und $e_2$ willkürlich an, so berechnet sich $e_3$ aus (307) und dann folgen die Werte von $h_1$, $h_2$, $h_3$ aus den Relationen von der Form (308). Zwischen den gestrichenen Konstanten $e_1'$, $e_2'$, $e_3'$, $h_1'$, $h_2'$, $h_3'$ bestehen genau dieselben Beziehungen wie zwischen den ungestrichenen, von denen sie ihrerseits ganz unabhängig sind. Daher lassen sich auch von ihnen noch zwei beliebig wählen, etwa $h_1'$ und $h_2'$, so daß von allen in den obigen Gleichungen vorkommenden Konstanten bei gegebenen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ noch vier Konstante unbestimmt bleiben. Bildet man nun für jedes beliebige Zahlensystem $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ Ausdrücke von der Form (305) und summiert die entsprechenden Feldkomponenten, so erhält man wiederum eine Lösung der MAXWELLschen Feldgleichungen und Grenzbedingungen, welche aber nun so allgemein ist, daß sie jeden beliebigen in dem betrachteten Hohlwürfel möglichen elektromagnetischen Vorgang darzustellen vermag. Denn über die in den einzelnen partikulären Lösungen unbestimmt gebliebenen Konstanten $e_1$, $e_2$, $h_1'$, $h_2'$ kann immer so verfügt werden, daß der Vorgang jedem beliebigen Anfangszustand ($t = 0$) angepaßt werden kann.

Ist nun, wie wir bisher angenommen haben, der Hohlraum ganz von Materie entblößt, so ist der Strahlungsvorgang bei gegebenem Anfangszustand in allen seinen Einzelheiten eindeutig bestimmt. Er zerfällt in eine Reihe von stehenden Schwingungen, deren jede durch eine der betrachteten partikulären Lösungen dargestellt wird, und die vollständig unabhängig voneinander verlaufen. Von Irreversibilität kann also hierbei keine Rede sein, und daher auch nicht von der Tendenz zu einem Ausgleich der auf die einzelnen Partialschwingungen entfallenden Teilenergien. Sobald man aber auch nur eine Spur von Materie in dem Hohlraum befindlich annimmt, welche die elektrodynamischen Schwingungen beeinflussen kann, z. B. einige Gasmoleküle, welche Strahlung emittieren und absorbieren, so wird der Vorgang ungeordnet, und es wird sich, wenn auch langsam, ein Übergang von weniger wahrscheinlichen zu wahrscheinlicheren Zuständen vollziehen. Ohne nun auf irgend eine nähere Einzelheit in der elektromagnetischen Konstitution der Moleküle ein-



Digitized by Google

zugehen, kann man aus dem oben angeführten Satz der statistischen Mechanik den Schluß ziehen, daß unter allen möglichen Vorgängen derjenige einen stationären Charakter besitzt, bei welchem die Energie sich gleichmäßig auf alle unabhängigen Variabeln des Zustandes verteilt hat.

Bestimmen wir also diese unabhängigen Variabeln. Zunächst sind es die Geschwindigkeitskomponenten der Gasmoleküle. Jeder der drei voneinander unabhängigen Geschwindigkeitskomponenten eines Moleküls entspricht mithin im stationären Zustand durchschnittlich die Energie $\frac{1}{3}\bar{L}$, wo $\bar{L}$ die mittlere Energie eines Moleküls darstellt und durch (200) gegeben ist. Ebensogroß ist also die Teilenergie, welche im stationären Zustand durchschnittlich auf jede der unabhängigen Variabeln des elektromagnetischen Systems entfällt.

Nun ist nach den obigen Ausführungen der elektromagnetische Zustand des ganzen Hohlraums für jede einzelne, je einem bestimmten Wertensystem der Zahlen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ entsprechende stehende Schwingung in irgend einem Zeitpunkt durch vier voneinander unabhängige Größen bestimmt. Folglich ist für die Strahlungsvorgänge die Anzahl der unabhängigen Zustandsvariablen viermal so groß als die Anzahl der möglichen Wertensysteme der positiven ganzen Zahlen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$.

Wir wollen nun die Anzahl der möglichen Wertensysteme $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ berechnen, welche den Schwingungen innerhalb eines bestimmten kleinen Spektralbezirks, etwa zwischen den Schwingungszahlen $\nu$ und $\nu + d\nu$, entsprechen. Nach (306) genügen diese Wertensysteme den Ungleichungen:

$$\left(\frac{2l\nu}{c}\right)^3 < \mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2 < \left(\frac{2l(\nu + d\nu)}{c}\right)^3, \tag{309}$$

wobei nicht nur $\frac{2l\nu}{c}$, sondern auch $\frac{2l\,d\nu}{c}$ als große Zahl zu denken ist. Versinnlichen wir uns jedes Wertensystem der $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ durch einen Punkt, indem wir die Werte der positiven ganzen Zahlen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ als Koordinaten in einem rechtwinkligen Koordinatensystem auffassen, so erfüllen die so erhaltenen Punkte einen Oktanten des unendlichen Raumes, und die Bedingung (309) ist gleichbedeutend mit der, daß die Entfernung einer dieser Punkte vom Anfangspunkt der Koordinaten zwischen den Werten $\frac{2l\nu}{c}$ und $\frac{2l(\nu + d\nu)}{c}$ liegt. Die gesuchte Zahl ist

daher gleich der Zahl der Punkte, welche zwischen den beiden Kugelflächenoktanten gelegen sind, die den Radien $\frac{2l\nu}{c}$ und $\frac{2l(\nu + d\nu)}{c}$ entsprechen. Da nun jedem Punkt ein Würfel vom Volumen 1 entspricht, und umgekehrt, so ist jene Zahl einfach gleich dem Volumen der genannten Kugelschicht, also gleich:

$$\frac{1}{8} \cdot 4\pi \left(\frac{2l\nu}{c}\right)^2 \cdot \frac{2l\,d\nu}{c},$$

und die Anzahl der entsprechenden unabhängigen Zustandsvariabeln gleich dem Vierfachen davon:

$$\frac{16\pi l^3 \nu^2 d\nu}{c^3}.$$

Da ferner auf jede unabhängige Zustandsvariable beim stationären Vorgang durchschnittlich die Teilenergie $\frac{\overline{L}}{3}$ entfällt, so kommt auf das Intervall der Schwingungszahlen von $\nu$ bis $\nu + d\nu$ im ganzen die Energie:

$$\frac{16\pi l^3 \nu^2 d\nu}{3c^3} \cdot \overline{L},$$

Dies ergibt, da das Volumen des Hohlraums $l^3$ ist, für die räumliche Energiedichte der Schwingungszahl $\nu$:

$$u\,d\nu = \frac{16\pi \nu^2 d\nu}{3c^3} \cdot \overline{L},$$

und mit Substitution des Wertes von $\overline{L} = \frac{L}{N}$ aus (200):

$$u = \frac{8\pi \nu^2 k T}{c^3} \tag{310}$$

in vollständiger Übereinstimmung mit der Rayleighschen Formel (285).

Würde der Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung allgemeine Gültigkeit besitzen, so müßte demnach das Rayleighsche Strahlungsgesetz für alle Wellenlängen und Temperaturen gelten. Da dies aber durch die vorliegenden Messungen ausgeschlossen ist, so bleibt nur die Folgerung übrig, daß dem Satz der gleichmäßigen Energieverteilung und mit ihm dem System der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen nicht die allgemeine Bedeutung zukommt, welche ihm in der klassischen Dynamik zugeschrieben wird. Hierin liegt der stärkste Beweis für die Notwendigkeit einer prinzipiellen Modifikation der letzteren.



Digitized by Google

## Fünfter Abschnitt.

# Irreversible Strahlungsvorgänge.

### Erstes Kapitel. Beliebiges Strahlungsfeld.

**§ 170.** Nach den Entwicklungen im vorigen Abschnitt kann man die Natur der Wärmestrahlung innerhalb eines im stabilen thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen isotropen Mediums in allen Stücken als bekannt ansehen. Die Intensität der nach allen Richtungen gleichmäßigen Strahlung hängt für alle Wellenlängen lediglich von der Temperatur und von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit ab, nach der Gleichung (300) für die schwarze Strahlung in einem beliebigen Medium. Aber damit ist die Aufgabe der Theorie noch nicht erledigt; dieselbe hat vielmehr auch davon noch Rechenschaft abzulegen, in welcher Weise und durch welche Vorgänge eine ursprünglich in dem Medium vorhandene ganz beliebig gegebene Strahlung, wenn das Medium nach außen durch eine undurchlässige Hülle abgeschlossen ist, allmählich in den stabilen, dem Maximum der Entropie entsprechenden Zustand der schwarzen Strahlung übergeht, ähnlich wie ein in ein festes Gefäß eingeschlossenes Gas, in dem ursprünglich beliebig gegebene Strömungen und Temperaturdifferenzen vorhanden waren, allmählich in den Zustand der Ruhe und der gleichmäßigen Temperaturverteilung übergeht.

Diese sehr viel schwierigere Frage läßt sich bis jetzt nur in beschränktem Umfang beantworten. Zunächst ist nach den ausführlichen Erörterungen im ersten Kapitel des dritten Abschnitts klar, daß man, da es sich hier um irreversible Prozesse handelt, mit den Prinzipien der reinen Elektrodynamik allein nicht auskommen wird. Denn der reinen Elektrodynamik ist, ebenso wie der reinen Mechanik, der zweite Hauptsatz der

Thermodynamik oder das Prinzip der Vermehrung der Entropie inhaltlich fremd. Dies zeigt sich am unmittelbarsten in dem Umstand, daß die Grundgleichungen sowohl der Mechanik als auch der Elektrodynamik die direkte zeitliche Umkehrung eines jeden Vorgangs gestatten, in geradem Widerspruch mit dem Prinzip der Vermehrung der Entropie. Selbstverständlich müssen hier alle Arten von Reibung und galvanischer Stromleitung ausgeschlossen gedacht werden; denn diese Vorgänge gehören, da sie stets mit Wärmeerzeugung verbunden sind, nicht mehr der reinen Mechanik oder Elektrodynamik an.

Setzt man dies voraus, so kommt in den Grundgleichungen der Mechanik die Zeit $t$ nur in den Beschleunigungskomponenten, also in der Form des Quadrats ihres Differentials vor. Wenn man also in den Bewegungsgleichungen als Zeitvariable die Größe $-t$ statt $t$ einführt, so behalten dieselben ihre Form unverändert bei, und daraus folgt, daß, wenn man bei einer Bewegung eines Systems materieller Punkte in irgend einem Augenblick die Geschwindigkeitskomponenten sämtlicher Punkte plötzlich umkehrt, die Bewegung genau rückwärts verlaufen muß. Für die elektrodynamischen Vorgänge in einem homogenen nichtleitenden Medium gilt ganz Ähnliches. Wenn man in den MAXWELLschen Gleichungen des elektrodynamischen Feldes überall $-t$ statt $t$ schreibt, und außerdem das Vorzeichen der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ umkehrt, so bleiben die Gleichungen, wie man leicht sehen kann, unverändert, und daraus folgt, daß, wenn bei irgend einem elektrodynamischen Vorgang in einem gewissen Zeitpunkt die magnetische Feldstärke überall plötzlich umgekehrt wird, während die elektrische Feldstärke ihren Wert behält, der ganze Vorgang in umgekehrter Richtung verlaufen muß.

Wenn wir nun ganz beliebige Strahlungsvorgänge ins Auge fassen, die sich in einem vollständig evakuierten, von spiegelnden Wänden umschlossenen Hohlraum abspielen, so ergibt sich, da dieselben durch die Prinzipien der klassischen Elektrodynamik vollständig geregelt werden, daß bei ihnen von irgend einer Art Irreversibilität nicht die Rede sein kann. Am deutlichsten erkennt man das aus der Betrachtung der für einen kubischen Hohlraum geltenden vollständig allgemeinen Formeln (305), die augenscheinlich einen periodischen, also reversibeln Charakter besitzen. Dementsprechend haben wir auch öfters (§ 144 und § 166) darauf

hingewiesen, daß die einfache Fortpflanzung freier Strahlung einen reversibeln Vorgang darstellt. Erst durch den Hinzutritt emittierender und absorbierender Substanz wird ein irreversibles Element eingeführt.

**§ 171.** Suchen wir nun, wie früher in § 107f. für eine stationäre Strahlung, so auch für den allgemeinen Fall, den Strahlungszustand im thermodynamisch-makroskopischen Sinn zu definieren. Eine jede der 3 Komponenten der elektrischen Feldstärke, z. B. $\mathfrak{E}_z$, läßt sich an jedem Orte, z. B. im Anfangspunkt der Koordinaten, für den sehr langen Zeitraum von $t = 0$ bis $t = \mathfrak{T}$, als FOURIERsches Integral darstellen, welches hier aus formalen Gründen etwas bequemer ist als die FOURIERsche Reihe (149):

$$\mathfrak{E}_z = \int_0^\infty d\nu \cdot C_\nu \cos(2\pi\nu t - \vartheta_\nu), \tag{311}$$

wobei $C_\nu$ (positiv) und $\vartheta_\nu$ gewisse Funktionen der positiven Integrationsvariabeln $\nu$ bedeuten, deren Werte übrigens durch das Verhalten der Größe $\mathfrak{E}_z$ in dem genannten Zeitintervall noch nicht bestimmt sind, sondern außerdem noch von der Art abhängen, wie die Zeitfunktion $\mathfrak{E}_z$ über jenes Intervall hinaus nach beiden Seiten verläuft. Daher besitzen die Größen $C_\nu$ und $\vartheta_\nu$ einzeln gar keine bestimmte physikalische Bedeutung, und es wäre auch ganz unrichtig, wenn man die Schwingung $\mathfrak{E}_z$ sich etwa als ein kontinuierliches Spektrum von periodischen Schwingungen mit den konstanten Amplituden $C_\nu$ vorstellen würde, wie man übrigens auch schon daraus erkennt, daß der Charakter der Schwingung $\mathfrak{E}_z$ sich ja im Laufe der Zeit beliebig ändern kann. Wie die spektrale Zerlegung der Schwingung $\mathfrak{E}_z$ vorzunehmen ist, und zu welchen Resultaten sie führt, wird weiter unten (§ 174) gezeigt werden.

**§ 172.** Die „Intensität der erregenden Schwingung"[1] $J$ als Funktion der Zeit $t$ definieren wir wie früher in (158) als den Mittelwert von $\mathfrak{E}_z^2$ in dem Zeitintervall von $t$ bis $t + \tau$, wobei $\tau$ möglichst klein genommen ist gegen die Zeit $\mathfrak{T}$, aber immer noch groß gegen die Zeit $1/\nu$, d. h. gegen die Zeitdauer einer der in der Strahlung enthaltenen periodischen Partialschwingungen.

[1] nicht zu verwechseln mit der „Feldintensität" (Feldstärke) $\mathfrak{E}_z$ der erregenden Schwingung.

In dieser Festsetzung liegt eine gewisse Unbestimmtheit, welche bewirkt, daß im allgemeinen $J$ nicht nur von $t$, sondern auch von $\tau$ abhängig bleiben wird. Wenn dies der Fall ist, kann man von einer Intensität der erregenden Schwingung überhaupt nicht reden; denn es gehört mit zum Begriff der Schwingungsintensität, daß ihr Betrag sich innerhalb der Zeitdauer einer einzelnen Schwingung nur unmerklich ändert (vgl. oben § 3). Daher wollen wir künftig nur solche Vorgänge in Betracht ziehen, bei denen unter den angegebenen Bedingungen ein nur von $t$ abhängiger Mittelwert von $\mathfrak{E}_z^2$ existiert. Dann sind wir genötigt anzunehmen, daß die Größen $C_\nu$ in (311) für alle diejenigen Werte von $\nu$ unmerklich sind, welche von gleicher oder gar kleinerer Größenordnung wie $1/\tau$ sind; d. h. es ist

$$\nu\tau \text{ eine große Zahl.} \tag{312}$$

Zur Berechnung von $J$ bilden wir nun aus (311) den Wert von $\mathfrak{E}_z^2$ und bestimmen den Mittelwert $\overline{\mathfrak{E}_z^2}$ dieser Größe durch Integration nach $t$ von $t$ bis $t+\tau$, Division durch $\tau$ und Übergang zur Grenze durch gehörige Verkleinerung von $\tau$. Es ergibt sich so zunächst:

$$\mathfrak{E}_z^2 = \int_0^\infty\int_0^\infty d\nu'\, d\nu\, C_{\nu'} C_\nu \cos(2\pi\nu' t - \vartheta_{\nu'}) \cos(2\pi\nu t - \vartheta_\nu).$$

Vertauscht man die Werte von $\nu$ und $\nu'$, so ändert sich die Funktion unter dem Integralzeichen nicht; daher setzen wir fest:

$$\nu' > \nu$$

und schreiben:

$$\mathfrak{E}_z^2 = 2\iint d\nu'\, d\nu\, C_{\nu'} C_\nu \cos(2\pi\nu' t - \vartheta_{\nu'}) \cos(2\pi\nu t - \vartheta_\nu)$$

oder:

$$\mathfrak{E}_z^2 = \iint d\nu'\, d\nu\, C_{\nu'} C_\nu \{\cos[2\pi(\nu' - \nu)t - \vartheta_{\nu'} + \vartheta_\nu] + \cos[2\pi(\nu' + \nu)t - \vartheta_{\nu'} - \vartheta_\nu]\}.$$

Folglich:

$$J = \overline{\mathfrak{E}_z^2} = \frac{1}{\tau}\int_t^{t+\tau} \mathfrak{E}_z^2\, dt$$

$$= \iint d\nu'\, d\nu\, C_{\nu'} C_\nu \left\{\frac{\sin\pi(\nu' - \nu)\tau \cdot \cos[\pi(\nu' - \nu)(2t + \tau) - \vartheta_{\nu'} + \vartheta_\nu]}{\pi(\nu' - \nu)\tau} + \frac{\sin\pi(\nu' + \nu)\tau \cdot \cos[\pi(\nu' + \nu)(2t + \tau) - \vartheta_{\nu'} - \vartheta_\nu]}{\pi(\nu' + \nu)\tau}\right\}.$$

Digitized by Google

Lassen wir nun $\tau$ immer kleiner werden, so ist vermöge der Bedingung, daß $\nu\tau$ groß bleibt, der Nenner $(\nu' + \nu)\tau$ des zweiten Bruches jedenfalls groß, während der des ersten Bruches, $(\nu' - \nu)\tau$, mit abnehmendem $\tau$ unter jeden endlichen Betrag herabsinken kann. Daher reduziert sich das Integral für genügend kleine Werte von $\nu' - \nu$ auf:

$$\iint d\nu'\, d\nu\, C_{\nu'} C_{\nu} \cos[2\pi(\nu' - \nu)t - \vartheta_{\nu'} + \vartheta_{\nu}],$$

also in der Tat unabhängig von $\tau$. Die übrigen Glieder des Doppelintegrals, welche größeren Werten von $\nu' - \nu$, d. h. schnelleren Änderungen mit der Zeit entsprechen, hängen im allgemeinen von $\tau$ ab und müssen daher verschwinden, wenn die Intensität $J$ nicht von $\tau$ abhängen soll. Daher ist in unserem Falle, wenn man noch

$$\mu = \nu' - \nu\,(> 0)$$

als zweite Integrationsvariable statt $\nu'$ einführt:

$$J = \iint d\mu\, d\nu\, C_{\nu+\mu} C_{\nu} \cos(2\pi\mu t - \vartheta_{\nu+\mu} + \vartheta_{\nu}) \tag{313}$$

oder:

$$\left\{\begin{array}{l} J = \int d\mu\,(A_\mu \cos 2\pi\mu t + B_\mu \sin 2\pi\mu t), \\ \text{wobei:} \\ A_\mu = \int d\nu\, C_{\nu+\mu} C_{\nu} \cos(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_{\nu}) \\ B_\mu = \int d\nu\, C_{\nu+\mu} C_{\nu} \sin(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_{\nu}). \end{array}\right. \tag{314}$$

Hierdurch ist die Intensität $J$ der erregenden Schwingung, falls sie überhaupt existiert, als Funktion der Zeit $t$ in der Form eines Fourierschen Integrals dargestellt.

**§ 173.** Schon in dem Begriff der Schwingungsintensität $J$ liegt die Voraussetzung enthalten, daß diese Größe mit der Zeit $t$ viel langsamer variiert als die Schwingung $\mathfrak{E}_z$ selber. Dasselbe folgt aus der Berechnung von $J$ im vorigen Paragraphen. Denn dort ist für alle in Betracht kommenden Wertenpaare von $C_\nu$ und $C_{\nu'}$ nach (312) $\nu\tau$ und $\nu'\tau$ groß, dagegen $(\nu' - \nu)\tau$ klein; folglich a fortiori

$$\frac{\nu' - \nu}{\nu} = \frac{\mu}{\nu}\,\text{klein}, \tag{315}$$

und demgemäß sind die Fourierschen Integrale $\mathfrak{E}_z$ in (311)

und $J$ in (314) in ganz verschiedener Weise mit der Zeit veränderlich. Wir werden daher im folgenden in bezug auf die Abhängigkeit von der Zeit zwei verschiedenartig veränderliche Arten von Größen zu unterscheiden haben: schnell veränderliche Größen, wie $\mathfrak{E}_z$, und langsam veränderliche Größen, wie $J$ und ebenso auch $\mathfrak{J}$, die spektrale Intensität der erregenden Schwingung, deren Wert wir im nächsten Paragraphen berechnen wollen. Doch ist dieser Unterschied in der zeitlichen Veränderlichkeit der genannten Größen nur ein relativer, da der absolute Wert des Differentialquotienten von $J$ nach der Zeit von der Größe der Zeiteinheit abhängt und durch geeignete Wahl derselben beliebig groß gemacht werden kann. Man ist daher nicht berechtigt, $J(t)$ schlechthin als langsam veränderliche Funktion von $t$ zu bezeichnen. Wenn wir diese Ausdrucksweise der Kürze halber in der Folge dennoch anwenden, so geschieht das stets im relativen Sinne, nämlich mit Bezug auf das abweichende Verhalten der Funktion $\mathfrak{E}_z(t)$.

Was nun aber die Abhängigkeit der Phasenkonstante $\vartheta_\nu$ von ihrem Index $\nu$ anbetrifft, so besitzt diese notwendig die Eigenschaft der schnellen Veränderlichkeit im absoluten Sinne. Denn obwohl $\mu$ klein ist gegen $\nu$, ist doch die Differenz $\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu$ im allgemeinen nicht klein, weil sonst die Größen $A_\mu$ und $B_\mu$ in (314) zu spezielle Werte erhalten würden, und daraus folgt, daß $(\partial \vartheta_\nu / \partial \nu) \cdot \nu$ durch eine große Zahl dargestellt wird. Hieran ändert auch ein Wechsel der Zeiteinheit oder eine Verlegung des Anfangspunktes der Zeit nichts Wesentliches.

Die schnelle Veränderlichkeit der Größen $\vartheta_\nu$ und ebenso $C_\nu$ mit $\nu$ ist also eine im absoluten Sinne notwendige Bedingung für die Existenz einer bestimmten Schwingungsintensität $J$, oder mit anderen Worten: für die Möglichkeit der Einteilung der von der Zeit abhängigen Größen in schnell veränderliche und in langsam veränderliche — einer Einteilung, die auch in anderen physikalischen Theorien häufig gemacht wird und auf welche sich alle folgenden Untersuchungen gründen.

**§ 174.** Die im vorstehenden eingeführte Unterscheidung zwischen schnell veränderlichen und langsam veränderlichen Größen ist in physikalischer Beziehung hier deshalb wichtig, weil wir im folgenden nur die langsame Abhängigkeit von der Zeit als direkt meßbar annehmen wollen. Damit nähern wir

Digitized by Google

uns eben den in der Optik und in der Wärmestrahlung tatsächlich stattfindenden Verhältnissen. Unsere Aufgabe wird dann darin bestehen, Beziehungen ausschließlich zwischen langsam veränderlichen Größen aufzustellen; denn diese allein sind es, welche mit den Ergebnissen der Erfahrung verglichen werden können. Wir bestimmen daher jetzt die wichtigste der hier in Betracht kommenden langsam veränderlichen Größen, nämlich die „spektrale Intensität" $\mathfrak{J}$ der erregenden Schwingung. Dies geschieht, wie in (158), durch die Gleichung:

$$J = \int_0^\infty \mathfrak{J}\, d\nu .$$

Durch Vergleichung mit (313) ergibt sich dann:

$$(316)\quad \left\{ \begin{array}{ll} & \mathfrak{J} = \int d\mu \,(\mathfrak{A}_\mu \cos 2\pi\mu t + \mathfrak{B}_\mu \sin 2\pi\mu t) \\ \text{wobei:} & \\ & \mathfrak{A}_\mu = \overline{C_{\nu+\mu} C_\nu \cos(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu)} \\ & \mathfrak{B}_\mu = \overline{C_{\nu+\mu} C_\nu \sin(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu)}. \end{array} \right.$$

Hierdurch ist die spektrale Intensität $\mathfrak{J}$ der erregenden Schwingung für jede Stelle des Spektrums als langsam veränderliche Funktion der Zeit $t$ in Form eines FOURIERschen Integrals dargestellt. Die Querstriche über den rechtsseitigen Ausdrücken bedeuten die Mittelwerte, erstreckt über ein enges Spektralgebiet, bei bestimmtem $\mu$. Falls keine derartigen Mittelwerte existieren, gibt es auch keine bestimmte spektrale Intensität.

## Zweites Kapitel. Ein Oszillator im Strahlungsfelde.

**§ 175.** Wenn sich in einem beliebigen Strahlungsfelde ein idealer Oszillator von der früher (§ 135) angenommenen Art befindet, so werden sich zwischen ihm und der ihn treffenden Strahlung gewisse Wechselwirkungen abspielen, für welche wir wieder das im vorigen Abschnitt eingeführte dynamische Elementargesetz als gültig voraussetzen wollen. Dann fragt sich, wie in dem hier betrachteten Falle die Vorgänge der Emission und Absorption verlaufen.

Was zunächst die Emission strahlender Energie von seiten des Oszillators betrifft, so erfolgt dieselbe wieder gemäß der

Digitized by

Hypothese der Quantenemission (§ 147), wobei die Wahrscheinlichkeitsgröße $\eta$ mit der jeweiligen spektralen Intensität $\mathfrak{J}$ wieder durch die Beziehung (265) zusammenhängt.

Die Absorption andererseits berechnet sich genau auf dem früher eingeschlagenen Wege aus (234), wobei für die Oszillatorschwingungen wieder die Gleichung (233) maßgebend ist. Man erhält auf diesem Wege, durch Rechnungen, die ganz analog sind den im zweiten Kapitel des vorigen Abschnitts durchgeführten, mit dem einzigen Unterschied, daß statt der Fourierschen Reihe (235) das Fouriersche Integral (311) benutzt wird, für die von dem Oszillator in der Zeit $\tau$ absorbierte Energie den Ausdruck:

$$\frac{\tau}{4L}\int d\mu\,(\mathfrak{A}_\mu \cos 2\pi\mu t + \mathfrak{B}_\mu \sin 2\pi\mu t),$$

wobei die Konstanten $\mathfrak{A}_\mu$ und $\mathfrak{B}_\mu$ die in (316) bezeichneten Mittelwerte bedeuten, genommen für den der Eigenschwingung $\nu_0$ des Oszillators benachbarten Spektralbezirk. Für das Absorptionsgesetz folgt somit wieder die Gleichung (249), gültig jetzt auch für eine mit der Zeit veränderliche Schwingungsintensität $\mathfrak{J}$.

**§ 176.** Es bleibt jetzt noch die Aufgabe übrig, den Ausdruck für die spektrale Intensität $\mathfrak{J}$ der den Oszillator erregenden Schwingung abzuleiten, wenn der thermodynamische Zustand des Strahlungsfeldes an dem Orte des Oszillators, nach Maßgabe der im § 17 getroffenen Festsetzungen, gegeben ist.

Zunächst wollen wir die gesamte Intensität $J = \overline{\mathfrak{E}_1^2}$ der einen Oszillator erregenden Schwingung aus den Intensitäten der den Oszillator von allen Seiten treffenden Wärmestrahlen berechnen.

Zu diesem Zweck müssen wir auch auf die Polarisation der den Oszillator treffenden monochromatischen Strahlen Rücksicht nehmen. Fassen wir also zunächst ein Strahlenbündel ins Auge, welches den Oszillator innerhalb eines Elementarkegels trifft, dessen Spitze im Oszillator liegt, und dessen Öffnung $d\Omega$ durch (5) gegeben ist, wobei die Polarwinkel $\vartheta$ und $\varphi$ die Richtung der Fortpflanzung der Strahlen bezeichnen, so zerfällt das ganze Strahlenbündel in eine Reihe monochromatischer Bündel, von denen eines die Hauptwerte der Intensität $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ (§ 17) besitzen möge. Bezeichnen wir nun den Winkel, welchen die zur Hauptintensität $\mathfrak{K}$ gehörige Schwingungsebene mit der durch die

Digitized by Google

Richtung des Strahles und die $Z$-Achse (die Oszillatorachse) gelegten Ebene bildet, mit $\psi$, einerlei in welchem Quadranten, so läßt sich nach (8) die spezifische Intensität des monochromatischen Bündels zerlegen in die beiden geradlinig und senkrecht aufeinander polarisierten Komponenten:

$$\mathfrak{K}\cos^2\psi + \mathfrak{K}'\sin^2\psi,$$
$$\mathfrak{K}\sin^2\psi + \mathfrak{K}'\cos^2\psi,$$

von denen die erste in der durch die $Z$-Achse gehenden Ebene, die zweite senkrecht darauf schwingt. Die letztere Komponente liefert keinen Beitrag zu dem Werte von $\mathfrak{E}_z^2$, weil ihre elektrische Feldstärke senkrecht steht auf der Oszillatorachse. Es bleibt also nur übrig die erste Komponente, deren elektrische Feldstärke den Winkel $\frac{\pi}{2} - \vartheta$ mit der $Z$-Achse bildet. Nun ist nach dem Poyntingschen Satze die Intensität eines geradlinig polarisierten Strahles im Vakuum gleich $\frac{c}{4\pi}$ mal dem mittleren Quadrat seiner elektrischen Feldstärke. Folglich ist das mittlere Quadrat der elektrischen Feldstärke des hier betrachteten Strahlenbündels:

$$\frac{4\pi}{c}(\mathfrak{K}\cos^2\psi + \mathfrak{K}'\sin^2\psi)\,d\nu\,d\Omega$$

und das mittlere Quadrat der Komponente davon in der Richtung der $Z$-Achse:

$$\frac{4\pi}{c}(\mathfrak{K}\cos^2\psi + \mathfrak{K}'\sin^2\psi)\sin^2\vartheta\,d\nu\,d\Omega. \tag{317}$$

Durch Integration über alle Schwingungszahlen und alle Öffnungswinkel erhalten wir mithin den gesuchten Wert:

$$\overline{\mathfrak{E}_z^2} = \frac{4\pi}{c}\int\sin^2\vartheta\,d\Omega\int d\nu\,(\mathfrak{K}_\nu\cos^2\psi + \mathfrak{K}_\nu'\sin^2\psi) = J. \tag{318}$$

Die räumliche Dichte $u$ der elektromagnetischen Energie in einem Punkte des Feldes ist:

$$u = \frac{1}{8\pi}\left(\overline{\mathfrak{E}_x^2} + \overline{\mathfrak{E}_y^2} + \overline{\mathfrak{E}_z^2} + \overline{\mathfrak{H}_x^2} + \overline{\mathfrak{H}_y^2} + \overline{\mathfrak{H}_z^2}\right),$$

wo $\mathfrak{E}_x^2$, $\mathfrak{E}_y^2$, $\mathfrak{E}_z^2$, $\mathfrak{H}_x^2$, $\mathfrak{H}_y^2$, $\mathfrak{H}_z^2$ die Quadrate der Feldstärken bedeuten, als „langsam veränderliche“ Größen (§ 173) betrachtet, und daher mit dem auf den Mittelwert deutenden Querstrich versehen. Da für jeden einzelnen Strahl die mittlere elektrische

Digitized by Google

und magnetische Energie gleich sind, kann man immer schreiben:

$$u = \frac{1}{4\pi}\left(\overline{\mathfrak{E}_x^2} + \overline{\mathfrak{E}_y^2} + \overline{\mathfrak{E}_z^2}\right). \tag{319}$$

Sind speziell alle Strahlen unpolarisiert und die Strahlungsintensität nach allen Richtungen konstant, so ist $\mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_\nu'$ und, da:

$$\int \sin^2\vartheta\, d\Omega = \iint \sin^3\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \frac{8\pi}{3}, \tag{319a}$$

$$\overline{\mathfrak{E}_z^2} = \frac{32\pi^2}{3c}\int \mathfrak{K}_\nu\, d\nu = \overline{\mathfrak{E}_x^2} = \overline{\mathfrak{E}_y^2}$$

und durch Substitution in (319):

$$u = \frac{8\pi}{c}\int \mathfrak{K}_\nu\, d\nu,$$

übereinstimmend mit (22) und (24).

**§ 177.** Nehmen wir nun nach § 174 die spektrale Zerlegung der Intensität $J$ vor:

$$J = \int \mathfrak{J}_\nu\, d\nu,$$

so ergibt sich durch Vergleichung mit (318) für die in der erregenden Schwingung enthaltene Intensität einer bestimmten Schwingungszahl $\nu$ der Wert:

$$\mathfrak{J} = \frac{4\pi}{c}\int \sin^2\vartheta\, d\Omega\,(\mathfrak{K}_\nu \cos^2\psi + \mathfrak{K}_\nu' \sin^2\psi). \tag{320}$$

Für unpolarisierte und nach allen Richtungen gleichmäßige Strahlung folgt hieraus wieder, übereinstimmend mit (160):

$$\mathfrak{J} = \frac{32\pi^2}{3c}\mathfrak{K}.$$

**§ 178.** Mit dem gefundenen Wert (320) von $\mathfrak{J}$ ergibt sich die von dem Oszillator in einem Zeitelemente $dt$ aus der ihn treffenden Strahlung im ganzen absorbierte Energie nach (249) zu:

$$\frac{\pi\, dt}{cL}\int \sin^2\vartheta\, d\Omega\,(\mathfrak{K}\cos^2\psi + \mathfrak{K}'\sin^2\psi).$$

Daher absorbiert der Oszillator aus dem Strahlenbündel, welches ihn innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ trifft, in der Zeit $dt$ die Energie:

$$\frac{\pi\, dt}{cL}\sin^2\vartheta\,(\mathfrak{K}\cos^2\psi + \mathfrak{K}'\sin^2\psi)\, d\Omega. \tag{321}$$

Digitized by Google

## Drittes Kapitel. System von Oszillatoren.

**§ 179.** In einem Raumelement des Strahlungsfeldes, dessen Dimensionen so klein sind, daß innerhalb desselben die Strahlungsintensitäten $\mathfrak{K}$ nicht merklich variieren, seien regellos verteilt eine große Anzahl $N$ von gleichartigen, parallel gerichteten Oszillatoren, die sich gänzlich unabhängig voneinander verhalten sollen. Wir wollen die Wechselwirkungen untersuchen, welche sich zwischen ihnen und der im Raume frei fortschreitenden Strahlung abspielen.

Der Zustand des Strahlungsfeldes sei, wie bisher, gegeben durch die Größe und das Schwingungsazimuth $\psi$ der Hauptintensitäten $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu'$ der das Oszillatorensystem treffenden Strahlenbündel, in beliebiger Abhängigkeit von den Richtungswinkeln $\vartheta$ und $\varphi$; der Zustand des Oszillatorsystems andererseits sei gegeben durch die Verteilungsdichten $w_1, w_2, w_3, \ldots$ (166) der Oszillatoren auf die verschiedenen Elementargebiete, als beliebig gegebene echte Brüche, deren Summe $= 1$ ist. Dabei umfaßt, wie stets, das $n$. Elementargebiet die Energien zwischen $(n-1)h\nu$ und $nh\nu$.

Die in der Zeit $dt$ von dem System innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ absorbierte Energie beträgt nach (321):

$$\frac{\pi N\,dt}{cL}\sin^2\vartheta\,(\mathfrak{K}\cos^2\psi + \mathfrak{K}'\sin^2\psi)\,d\Omega. \tag{322}$$

Berechnen wir nun auch die innerhalb desselben Elementarkegels emittierte Energie.

**§ 180.** Die gesamte im Zeitelemente $dt$ von allen $N$ Oszillatoren emittierte Energie ergibt sich aus der Überlegung, daß ein einzelner Oszillator nach (249) während der Zeit:

$$\frac{4h\nu L}{\mathfrak{J}} = \tau \tag{323}$$

ein Energieelement $h\nu$ aufnimmt, also gerade einmal Gelegenheit hat eine Emission zu vollziehen, und zwar mit der Wahrscheinlichkeit $\eta$. Dabei wollen wir annehmen, daß die Intensität $\mathfrak{J}$ der erregenden Schwingung sich innerhalb der Zeit $\tau$ nicht merklich ändert. Von den $Nw_n$ Oszillatoren, die sich zur Zeit $t$ im $n$. Elementargebiet befinden, emittieren dann während der Zeit $\tau$ die Anzahl $Nw_n\eta$, und zwar jeder die Energie $nh\nu$. Dies

Digitized by Google

ergibt für die von sämtlichen Oszillatoren während des Zeitelementes $dt$ emittierte Energie, mit Benutzung von (323):

$$\sum N w_n \eta \cdot n h\nu \cdot \frac{dt}{\tau} = \frac{N \eta \Im dt}{4L} \sum n w_n$$

oder nach (265):

$$\frac{N(1-\eta)\,dt}{4pL} \sum n w_n. \tag{324}$$

Hieraus läßt sich die innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ emittierte Energie berechnen, wenn man bedenkt, daß im thermodynamischen Gleichgewichtszustand für jeden Elementarkegel die emittierte Energie gleich ist der absorbierten Energie, und daß im allgemeinen Falle die in einer bestimmten Richtung emittierte Energie unabhängig ist von der gleichzeitig absorbierten Energie. Es ist nämlich im stationären Zustand, nach (160) und (265):

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}' = \frac{3c}{32\pi^3} \Im = \frac{3c}{32\pi^3} \cdot \frac{1-\eta}{p\eta} \tag{325}$$

ferner nach (271) und (265):

$$w_n = \frac{1}{p\Im} \left( \frac{p\Im}{1+p\Im} \right)^n = \eta (1-\eta)^{n-1}, \tag{326}$$

folglich:

$$\sum n w_n = \eta \sum n (1-\eta)^{n-1} = \frac{1}{\eta} \tag{327}$$

und die emittierte Energie (324):

$$\frac{N(1-\eta)\,dt}{4Lp\eta}. \tag{328}$$

In der Tat ist diese gleich der gesamten absorbierten Energie, wie man durch Integration des Ausdrucks (322) über alle Elementarkegel $d\Omega$ findet, unter Berücksichtigung von (325).

Innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ wird also dann emittiert wie absorbiert die Energie

$$\frac{\pi N dt}{cL} \sin^2 \vartheta \mathfrak{K}\, d\Omega,$$

oder nach (325), (327) und (268):

$$\frac{\pi h\nu^3 (1-\eta) N}{c^3 L} \sum n w_n \sin^2 \vartheta\, d\Omega\, dt \tag{329}$$

und dies ist der allgemeine Ausdruck für die im Zeitelement $dt$ von dem Oszillatorsystem innerhalb der Kegelöffnung $d\Omega$ emittierte Energie, wie man durch Vergleich mit (324) erkennt.

Digitized by Google

**§ 181.** Wir wollen nun, als Vorbereitung für die folgenden Deduktionen, die Eigenschaften der verschiedenen das Oszillatorsystem passierenden Strahlenbündel noch näher ins Auge fassen. Von allen Seiten treffen Strahlen auf das die Oszillatoren enthaltende Raumelement; betrachten wir wieder diejenigen von ihnen, welche in der Richtung $(\vartheta, \varphi)$, innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$, dessen Spitze im Raumelement liegt, auf dasselbe zulaufen, so können wir sie uns zunächst zerlegt denken in ihre monochromatischen Bestandteile, und brauchen uns nur mit demjenigen dieser Bestandteile weiter zu beschäftigen, welcher der Schwingungszahl $\nu$ der Oszillatoren entspricht; denn alle übrigen Strahlen streichen über die Oszillatoren einfach hinweg, ohne sie zu beeinflussen oder von ihnen beeinflußt zu werden. Die spezifische Intensität eines monochromatischen Strahles von der Schwingungszahl $\nu$ ist:

$$\mathfrak{K} + \mathfrak{K}',$$

wenn $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ die Hauptintensitäten vorstellen, die wir als inkohärent voraussetzen. Dieser Strahl wird nun je nach den Richtungen seiner Hauptschwingungsebenen in zwei Komponenten zerlegt (§ 176.)

Die eine Komponente:

$$\mathfrak{K} \sin^2 \psi + \mathfrak{K}' \cos^2 \psi$$

geht direkt über die Oszillatoren hinweg und tritt völlig ungeändert auf der anderen Seite wieder aus; sie liefert also einen in der Richtung $(\vartheta, \varphi)$ innerhalb der Kegelöffnung $d\Omega$ vom Oszillatorsystem ausgehenden geradlinig polarisierten Strahl, dessen Schwingungen auf der Achse der Oszillatoren senkrecht stehen, und dessen Intensität beträgt:

$$\mathfrak{K} \sin^2 \psi + \mathfrak{K}' \cos^2 \psi = \mathfrak{K}''. \tag{330}$$

Die andere, senkrecht auf der vorigen polarisierte Komponente:

$$\mathfrak{K} \cos^2 \psi + \mathfrak{K}' \sin^2 \psi$$

zerfällt nach § 176 wiederum in zwei Teile:

$$(\mathfrak{K} \cos^2 \psi + \mathfrak{K}' \sin^2 \psi) \cos^2 \vartheta \tag{331}$$

und:

$$(\mathfrak{K} \cos^2 \psi + \mathfrak{K}' \sin^2 \psi) \sin^2 \vartheta, \tag{332}$$

von denen der erste ungeändert durch das System hindurchpassiert, da seine Schwingungsrichtung senkrecht steht auf den

Digitized by Google

Oszillatorachsen, der zweite dagegen durch Absorption geschwächt wird, sagen wir um den kleinen Bruchteil $\beta$. Beim Austritt besitzt also diese Komponente nur mehr die Intensität:

$$(1-\beta)\cdot(\mathfrak{K}\cos^2\psi+\mathfrak{K}'\sin^2\psi)\sin^2\vartheta. \tag{333}$$

Dafür erhält sie aber eine Verstärkung durch die vom Oszillatorsystem emittierte Strahlung (329), und zwar im Betrage von:

$$\beta'(1-\eta)\sum n w_n\cdot\sin^2\vartheta, \tag{334}$$

wobei $\beta'$ eine gewisse andere nur von der Beschaffenheit des Systems abhängige Konstante bedeutet, deren Wert sich sogleich aus der Bedingung ergibt, daß im thermodynamischen Gleichgewichtszustand der Verlust durch den Gewinn gerade kompensiert wird.

Benutzt man nämlich die dem stationären Zustand entsprechenden Beziehungen (325) und (327), so wird die Summe der Ausdrücke (333) und (334) gleich (332), und es ergibt sich für die Konstante $\beta'$ der Wert:

$$\beta'=\beta\cdot\frac{3c}{32\pi^2 p}=\beta\cdot\frac{h\nu^3}{c^3}$$

und damit durch Addition von (331), (333) und (334) die gesamte spezifische Intensität der innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ vom Oszillatorsystem ausgehenden Strahlung, deren Schwingungsebene den Achsen der Oszillatoren parallel ist:

$$\mathfrak{K}'''=\mathfrak{K}\cos^2\psi+\mathfrak{K}'\sin^2\psi+\beta\sin^2\vartheta\left(\mathfrak{K}_e-(\mathfrak{K}\cos^2\psi+\mathfrak{K}'\sin^2\psi)\right), \tag{335}$$

wobei zur Abkürzung das auf die Emission bezügliche Glied

$$\frac{h\nu^3}{c^3}(1-\eta)\cdot\sum n w_n=\mathfrak{K}_e \tag{336}$$

gesetzt ist.

Im ganzen haben wir also schließlich in der Richtung $(\vartheta, \varphi)$ innerhalb $d\Omega$ vom Oszillatorsystem ausgehend einen aus zwei senkrecht aufeinander polarisierten Komponenten $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$ zusammengesetzten Strahl, dessen erste Komponente senkrecht auf den Oszillatorachsen schwingt.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist

$$\mathfrak{K}=\mathfrak{K}'=\mathfrak{K}''=\mathfrak{K}'''=\mathfrak{K}_e,$$

wie sich aus den letzten Gleichungen übereinstimmend ergibt.

**§ 182.** Die oben eingeführte Konstante $\beta$, eine kleine positive Zahl, ist bestimmt durch die räumliche und spektrale



Digitized by Google

Begrenzung der von dem Oszillatorsystem beeinflußten Strahlung. Bezeichnet nämlich $q$ den zur Strahlrichtung senkrechten Querschnitt, $\Delta\nu$ die spektrale Breite des von dem System aus der gesamten auffallenden Strahlung herausgeschnittenen Bündels, so ist die absorptionsfähige Energie, welche in der Zeit $dt$ innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ dem Oszillatorsystem zugeführt wird, nach (332) und (11):

$$q \cdot \Delta\nu \cdot (\mathfrak{K}\cos^2\psi + \mathfrak{K}'\sin^2\psi)\sin^2\vartheta\, d\Omega\, dt, \tag{337}$$

also die wirklich absorbierte Energie der Bruchteil $\beta$ dieses Betrages. Der Vergleich mit (322) ergibt den Wert:

$$\beta = \frac{\pi N}{q \cdot \Delta\nu \cdot c L} \tag{338}$$

## Viertes Kapitel. Erhaltung der Energie und Vermehrung der Entropie. Schluß.

**§ 183.** Es ist nun leicht, sich Rechenschaft zu geben von der Bedeutung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik für die hier betrachteten irreversiblen Vorgänge. Nehmen wir zuerst die Erhaltung der Energie.

Wenn gar kein Oszillator im Felde vorhanden ist, so behält ein jedes der unendlich vielen elementaren Strahlenbündel beim geradlinigen Fortschreiten mit seiner spezifischen Intensität $\mathfrak{K}$ auch seine Energie unverändert bei, auch bei der Reflexion an einer als eben und spiegelnd vorausgesetzten Grenzfläche des Feldes (§ 166). Das Oszillatorensystem dagegen bewirkt eine Änderung der darauf treffenden Strahlenbündel und daher auch eine Änderung der Energie der im Felde frei fortschreitenden Strahlung. Zur Berechnung derselben brauchen wir nur diejenigen monochromatischen Strahlen zu betrachten, welche der Eigenschwingung $\nu$ der Oszillatoren nahe liegen, da die übrigen durch das System gar nicht alteriert werden.

In der Richtung $(\vartheta, \varphi)$, innerhalb des gegen das Oszillatorsystem hin konvergierenden Elementarkegels $d\Omega$, wird das System von einem irgendwie polarisierten Strahlenbündel getroffen, dessen Intensität durch die Summe der beiden Hauptintensitäten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ gegeben ist. Dieses Strahlenbündel läßt nach § 182 in der Zeit $dt$ die Energie:

$$q \cdot \Delta\nu \cdot (\mathfrak{K} + \mathfrak{K}')\, d\Omega\, dt$$

Digitized by Google

auf das System fallen; diese Energie wird daher auf der Seite der durch $d\Omega$ ankommenden Strahlen dem Strahlungsfelde entzogen. Dafür geht auf der anderen Seite von dem System in der nämlichen Richtung $(\vartheta, \varphi)$ ein in bestimmter Weise polarisiertes Strahlenbündel aus, dessen Intensität durch die Summe der beiden Komponenten $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$ gegeben ist. Dadurch wird dem Strahlungsfelde in der Zeit $dt$ der Energiebetrag

$$q \cdot \Delta\nu \cdot (\mathfrak{K}'' + \mathfrak{K}''') d\Omega\, dt$$

zugeführt. Im ganzen beträgt also die in der Zeit $dt$ eingetretene Energieänderung des Strahlungsfeldes, durch Subtraktion des vorletzten Ausdrucks vom letzten, und Integration über $d\Omega$:

$$dt \cdot \Delta\nu \cdot \int (\mathfrak{K}'' + \mathfrak{K}''' - \mathfrak{K} - \mathfrak{K}') q\, d\Omega$$

oder, mit Berücksichtigung von (330), (335) und (338):

$$\frac{\pi N dt}{cL} \int d\Omega \sin^2\vartheta \left(\mathfrak{K}_e - (\mathfrak{K}\cos^2\psi + \mathfrak{K}'\sin^2\psi)\right) \qquad (339)$$

**§ 184.** Berechnen wir nun andererseits die in derselben Zeit $dt$ eingetretene Energieänderung des Systems der Oszillatoren. Nach (219) ist diese Energie zur Zeit $t$:

$$E = Nh\nu \sum_1^\infty \left(n - \tfrac{1}{2}\right) w_n,$$

wo die Größen $w_n$ die für den Zustand charakteristischen Verteilungsdichten darstellen, deren Gesamtsumme gleich 1 ist. Daher die Energieänderung in der Zeit $dt$:

$$dE = Nh\nu \sum_1^\infty \left(n - \tfrac{1}{2}\right) dw_n = Nh\nu \sum_1^\infty n\, dw_n. \qquad (340)$$

Zur Berechnung von $dw_n$ fassen wir das $n$. Elementargebiet ins Auge. Die $Nw_n$ Oszillatoren, welche zur Zeit $t$ in diesem Gebiet liegen, sind nach Ablauf der durch (323) gegebenen Zeit $\tau$ sämtlich aus dem Gebiet herausgerückt, sei es daß sie in das $(n+1)$. Gebiet übergetreten sind, oder daß sie an der Grenze der beiden Gebiete die Emission vollzogen haben. Dafür sind während desselben Zeitraumes $\tau$ eingerückt alle diejenigen Oszillatoren, welche zur Zeit $t$ im $(n-1)$. Elementargebiet lagen, soweit sie ihre Energie nicht durch Emission verloren haben, also: $(1-\eta) \cdot Nw_{n-1}$. Da-



Digitized by Google

durch erhalten wir als die gesuchte Änderung in der Zeit $dt$:

$$N d w_n = \frac{dt}{\tau} N\left((1-\eta) w_{n-1} - w_n\right). \tag{341}$$

Eine besondere Betrachtung erfordert das erste Elementargebiet: $n = 1$. Denn in dieses Gebiet rücken in der Zeit $\tau$ alle diejenigen Oszillatoren ein, welche während dieses Zeitintervalls eine Emission vollzogen haben; das sind im ganzen

$$\eta (w_1 + w_2 + w_3 + \ldots) N = \eta N$$

Oszillatoren. Daher ist:

$$N d w_1 = \frac{dt}{\tau} N(\eta - w_1).$$

Wir können diese Gleichung unter die allgemeinere (341) subsumieren, wenn wir als neue Größe einführen:

$$w_0 = \frac{\eta}{1-\eta}. \tag{342}$$

Dann ergibt (341) mit Substitution von $\tau$ aus (323):

$$d w_n = \frac{\Im\, dt}{4 h \nu L}\left((1-\eta) w_{n-1} - w_n\right), \tag{343}$$

und die Energieänderung (340) des Oszillatorensystems wird:

$$dE = \frac{N \Im\, dt}{4 L} \sum_1^\infty n \left((1-\eta) w_{n-1} - w_n\right).$$

Die Summe $\sum$ läßt sich vereinfachen, wenn man bedenkt, daß

$$\sum_1^\infty n w_{n-1} = \sum_1^\infty (n-1) w_{n-1} + \sum_1^\infty w_{n-1}$$

$$= \sum_1^\infty n w_n + w_0 + 1 = \sum_1^\infty n w_n + \frac{1}{1-\eta}.$$

Dann ergibt sich:

$$dE = \frac{N \Im\, dt}{4 L}\left(1 - \eta \sum_1^\infty n w_n\right). \tag{344}$$

Bequemer gelangt man zu diesem Ausdrucke durch die Überlegung, daß $dE$ gleich ist der Differenz der im ganzen absorbierten Energie und der im ganzen emittierten Energie. Die erstere ergibt sich aus (250), die letztere aus (324), mit Berücksichtigung von (265).

Das Prinzip der Erhaltung der Energie verlangt, daß die Summe der Energieänderung (339) des Strahlungsfeldes und der Energieänderung (344) des Oszillatorsystems gleich Null ist, was

Digitized by Google

in der Tat allgemein zutrifft, wie aus den Beziehungen (320) und (336) hervorgeht.

**§ 185.** Wir wenden uns nun zur Besprechung des zweiten Hauptsatzes: des Prinzips der Vermehrung der Entropie, indem wir uns genau an die soeben für die Energie durchgeführten Überlegungen halten. Wenn gar kein Oszillator im Felde vorhanden ist, so behält ein jeder der unendlich vielen elementaren Strahlenbündel beim geradlinigen Fortschreiten mit seiner spezifischen Intensität $\mathfrak{K}$ auch seine Entropie unverändert bei, auch bei der Reflexion an einer als eben und spiegelnd vorausgesetzten Grenzfläche des Feldes. Das Oszillatorsystem dagegen bewirkt eine Änderung der auftreffenden Strahlenbündel und daher auch eine Änderung der Entropie der im Felde frei fortschreitenden Strahlung. Zur Berechnung derselben brauchen wir nur diejenigen monochromatischen Strahlen zu untersuchen, welche der Eigenschwingung $\nu$ der Oszillatoren nahe liegen, da die übrigen durch das System gar nicht alteriert werden.

In der Richtung $(\vartheta, \varphi)$, innerhalb des gegen das Oszillatorensystem konvergierenden Elementarkegels $d\Omega$, wird das System von einem irgendwie polarisierten Strahlenbündel getroffen, dessen spektrale Intensität durch die Summe der beiden als inkohärent vorausgesetzten Hauptintensitäten $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}'$ mit dem Schwingungsazimut $\psi$ bez. $\pi/2 + \psi$ gegeben ist. Dieses Strahlenbündel läßt, nach (141) und § 182, in der Zeit $dt$ die Entropie:

$$q \cdot \Delta\nu \cdot [\mathfrak{L}(\mathfrak{K}) + \mathfrak{L}(\mathfrak{K}')]\, d\Omega\, dt \qquad (345)$$

auf das Oszillatorensystem fallen, wobei die Funktion $\mathfrak{L}(\mathfrak{K})$ durch (278) gegeben ist. Dieser Entropiebetrag wird daher auf der Seite der durch $d\Omega$ ankommenden Strahlen dem Strahlungsfelde entzogen. Dafür geht auf der anderen Seite von dem System in derselben Richtung $(\vartheta, \varphi)$ innerhalb $d\Omega$ ein Strahlenbündel aus mit den aufeinander senkrecht polarisierten Komponenten $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$ mit dem Schwingungazimut $\pi/2$ bez. 0, dessen Entropiestrahlung aber nicht durch $\mathfrak{L}(\mathfrak{K}'') + \mathfrak{L}(\mathfrak{K}''')$ dargestellt wird, da $\mathfrak{K}''$ und $\mathfrak{K}'''$ nicht inkohärent sind, sondern vielmehr durch

$$\mathfrak{L}(\mathfrak{K}_0) + \mathfrak{L}(\mathfrak{K}_0'), \qquad (346)$$

wenn $\mathfrak{K}_0$ und $\mathfrak{K}_0'$ die Hauptintensitäten des Strahlenbündels bedeuten.

Digitized by Google

Zur Berechnung von $\mathfrak{R}_0$ und $\mathfrak{R}_0'$ dient die Überlegung, daß die Strahlung $\mathfrak{R}' + \mathfrak{R}'''$, deren Komponente $\mathfrak{R}'''$ im Azimut $\psi = 0$ schwingt, nach (330) und (335) sich zusammensetzt aus folgenden drei untereinander inkohärenten Komponenten:

$$\mathfrak{R}_1 = \mathfrak{R}\sin^2\psi + \mathfrak{R}\cos^2\psi(1 - \beta\sin^2\vartheta) = \mathfrak{R}(1 - \beta\sin^2\vartheta\cos^2\psi)$$

mit dem Schwingungsazimut $\operatorname{tg}^2\psi_1 = \dfrac{\operatorname{tg}^2\psi}{1 - \beta\sin^2\vartheta}$

$$\mathfrak{R}_2 = \mathfrak{R}'\cos^2\psi + \mathfrak{R}'\sin^2\psi(1 - \beta\sin^2\vartheta) = \mathfrak{R}'(1 - \beta\sin^2\vartheta\sin^2\psi)$$

mit dem Schwingungsazimut $\operatorname{tg}^2\psi_2 = \dfrac{\operatorname{ctg}^2\psi}{1 - \beta\sin^2\vartheta}$

$$\mathfrak{R}_3 = \beta\sin^2\vartheta\,\mathfrak{R}_e$$

mit dem Schwingungsazimut $\operatorname{tg}\psi_3 = 0$.

Diese Werte ergeben nach (147) die gesuchten Hauptintensitäten $\mathfrak{R}_0$ und $\mathfrak{R}_0'$, und damit die Entropiestrahlung (346).

Dadurch wird dem Strahlungsfelde in der Zeit $dt$ der Entropiebetrag:

$$q \cdot \Delta v\,[\mathfrak{L}(\mathfrak{R}_0) + \mathfrak{L}(\mathfrak{R}_0')]\,d\Omega \cdot dt \tag{347}$$

zugeführt. Im ganzen beträgt die in der Zeit $dt$ eingetretene Entropieänderung des Strahlungsfeldes, durch Subtraktion des Ausdrucks (345) von (347), und Integration über $d\Omega$:

$$dt \cdot \Delta v \cdot \int q\,d\Omega\,[\mathfrak{L}(\mathfrak{R}_0) + \mathfrak{L}(\mathfrak{R}_0') - \mathfrak{L}(\mathfrak{R}) - \mathfrak{L}(\mathfrak{R}')]. \tag{348}$$

Berechnen wir nun andererseits die in derselben Zeit $dt$ eingetretene Entropieänderung des Oszillatorsystems. Nach (173) ist die Entropie zur Zeit $t$:

$$S = -kN\sum_1^\infty w_n \log w_n.$$

Daher die Entropieänderung in der Zeit $dt$:

$$dS = -kN\sum_1^\infty \log w_n \cdot dw_n,$$

und mit Berücksichtigung von (343):

$$dS = \frac{Nk\Im\,dt}{4h\nu L}\sum_1^\infty \Big(w_n - (1-\eta)\,w_{n-1}\Big)\log w_n. \tag{349}$$

**§ 186.** Das Prinzip der Vermehrung der Entropie verlangt, daß die Summe der Entropieänderung (348) des Strahlungs-

Digitized by Google

feldes und der Entropieänderung (349) des Oszillatorsystems stets positiv, im Grenzfall Null ist. Daß diese Forderung tatsächlich erfüllt ist, wollen wir hier nur für den speziellen Fall nachweisen, daß alle auf die Oszillatoren fallenden Strahlen unpolarisiert sind, also $\mathfrak{K}' = \mathfrak{K}$.

Dann ist nach (147) und § 185:

$$\left.\begin{matrix}\mathfrak{K}_0\\ \mathfrak{K}_0'\end{matrix}\right\} = \tfrac{1}{2}\{2\,\mathfrak{K} + \beta \sin^2\vartheta\,(\mathfrak{K}_e - \mathfrak{K}) \pm \beta \sin^2\vartheta\,(\mathfrak{K}_e - \mathfrak{K})\},$$

also
$$\mathfrak{K}_0 = \mathfrak{K} + \beta \sin^2\vartheta\,(\mathfrak{K}_e - \mathfrak{K}), \qquad \mathfrak{K}_0' = \mathfrak{K}$$

und die Entropieänderung (348) des Strahlungsfeldes:

$$dt\,\Delta\nu \int q\,d\Omega\,\{\mathfrak{L}(\mathfrak{K}_0) - \mathfrak{L}(\mathfrak{K})\}$$

$$= dt\,\Delta\nu \int q\,d\Omega\,\beta \sin^2\vartheta\,(\mathfrak{K}_e - \mathfrak{K})\,\frac{d\mathfrak{L}(\mathfrak{K})}{d\mathfrak{K}}$$

oder nach (338) und (278):

$$= \frac{\pi k N dt}{h c \nu L} \int d\Omega \sin^2\vartheta\,(\mathfrak{K}_e - \mathfrak{K}) \log\left(1 + \frac{h\nu^3}{c^3\mathfrak{K}}\right).$$

Addiert man dazu die Entropieänderung (349) des Oszillatorsystems, unter Berücksichtigung von (320), so ergibt sich für die in der Zeit $dt$ eintretende gesamte Entropievermehrung der Ausdruck:

$$\frac{\pi k N dt}{c h \nu L} \int d\Omega\, \sin^2\vartheta \left\{ \mathfrak{K} \sum_1^\infty (w_n - \zeta w_{n-1}) \log w_n \right.$$

$$\left. + (\mathfrak{K}_e - \mathfrak{K}) \log\left(1 + \frac{h\nu^3}{c^3\mathfrak{K}}\right)\right\},$$

wobei noch zur Abkürzung

$$1 - \eta = \zeta \tag{350}$$

gesetzt ist.

Wir haben nun nachzuweisen, daß der Ausdruck

$$F = \int d\Omega \sin^2\vartheta \left\{ \mathfrak{K} \sum_1^\infty (w_n - \zeta w_{n-1}) \log w_n \right.$$

$$\left. + (\mathfrak{K}_e - \mathfrak{K}) \log\left(1 + \frac{h\nu^3}{c^3\mathfrak{K}}\right)\right\} \tag{351}$$

stets positiv ist, und stellen zunächst die Bedeutung der darin vorkommenden Größen noch einmal zusammen. $\mathfrak{K}$ ist eine beliebige positive Funktion der Polarwinkel $\vartheta$ und $\varphi$. Der po-

Digitized by Google

sitive echte Bruch $\zeta$ ist nach (350), (265), (268) und (320) gegeben durch:

$$\frac{\zeta}{1-\zeta} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\int \mathfrak{R}\sin^2\vartheta\, d\Omega. \tag{352}$$

Die Größen $w_1$, $w_2$, $w_3$, ... sind beliebige positive echte Brüche, welche nach (167) der Bedingung

$$\sum_1^\infty w_n = 1 \tag{353}$$

genügen, während nach (342):

$$w_0 = \frac{1-\zeta}{\zeta}. \tag{354}$$

Endlich ist nach (336):

$$\mathfrak{R}_e = \frac{h\nu^3\zeta}{c^3}\sum_1^\infty n w_n. \tag{355}$$

**§ 187.** Um den verlangten Nachweis zu liefern, wollen wir zeigen, daß der kleinste Wert, den $F$ annehmen kann, positiv oder Null ist. Zu diesem Zwecke fragen wir zunächst nach derjenigen positiven Funktion $\mathfrak{R}$ von $\vartheta$ und $\varphi$, welche bei festgehaltenem $\zeta$, $w_1$, $w_2$, $w_3$, ..., und $\mathfrak{R}_e$ die Größe $F$ zu einem Minimum macht. Die notwendige Bedingung hierfür ist $\delta F = 0$, wobei nach (352):

$$\int \delta\mathfrak{R}\sin^2\vartheta\, d\Omega = 0.$$

Dies ergibt, wenn man bedenkt, daß die Größen $w$ und $\zeta$ nicht von $\vartheta$ und $\varphi$ abhängen, als notwendige Minimumbedingung:

$$\delta F = 0 = \int d\Omega \sin^2\vartheta\, \delta\mathfrak{R}\cdot\left\{-\log\left(1+\frac{h\nu^3}{c^3\mathfrak{R}}\right) - \frac{\mathfrak{R}_e-\mathfrak{R}}{\frac{c^3\mathfrak{R}}{h\nu^3}+1}\cdot\frac{1}{\mathfrak{R}}\right\}$$

und daraus folgt, daß die in der Klammer stehende Größe, also auch $\mathfrak{R}$ selber, unabhängig ist von $\vartheta$ und $\varphi$. Daß in diesem Falle $F$ wirklich einen Minimalwert besitzt, erkennt man durch die Bildung der zweiten Variation:

$$\delta^2 F = \int d\Omega \sin^2\vartheta\, \delta\mathfrak{R}\cdot\delta\left\{-\log\left(1+\frac{h\nu^3}{c^3\mathfrak{R}}\right) - \frac{\mathfrak{R}_e-\mathfrak{R}}{\frac{c^3\mathfrak{R}}{h\nu^3}+1}\cdot\frac{1}{\mathfrak{R}}\right\}$$

welche, wie man direkt durch Ausrechnen findet, unter allen Umständen positiv ist.

Um den Minimalwert von $F$ zu bilden, berechnen wir den

Digitized by Google

von $\vartheta$ und $\varphi$ unabhängigen Wert von $\mathfrak{R}$ aus (352). Dann folgt, mit Rücksicht auf (319a)

$$\mathfrak{R} = \frac{h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{\zeta}{1-\zeta}$$

und, mit gleichzeitiger Substitution von $\mathfrak{R}_e$ aus (355):

$$F = \frac{8\pi h\nu^3}{3c^3} \cdot \frac{\zeta}{1-\zeta} \cdot \sum_1^\infty (w_n - \zeta w_{n-1}) \log w_n - \big((1-\zeta)n - 1\big) w_n \log \zeta.$$

**§ 188.** Nun kommt es noch darauf an nachzuweisen, daß die Summe:

$$\Phi = \sum_1^\infty (w_n - \zeta w_{n-1}) \log w_n - \big((1-\zeta)n - 1\big) w_n \log \zeta, \quad (356)$$

wobei die Größen $w$ nur den Beschränkungen (353) und (354) unterliegen, niemals negativ werden kann. Zu diesem Zwecke bestimmen wir dasjenige Wertensystem der $w$, welches bei festgehaltenem $\zeta$ die Summe $\Phi$ zu einem Minimum macht. Hierfür ist $\delta\Phi = 0$, oder

$$\sum_1^\infty (\delta w_n - \zeta\, \delta w_{n-1}) \log w_n + (w_n - \zeta w_{n-1}) \frac{\delta w_n}{w_n} - \big((1-\zeta)n - 1\big)\, \delta w_n \log \zeta = 0, \quad (357)$$

wobei nach (353) und (354)

$$\sum_1^\infty \delta w_n = 0 \quad \text{und} \quad \delta w_0 = 0. \quad (358)$$

Denkt man sich alle einzelnen Summenglieder in (357) angeschrieben, so läßt sich die Gleichung in folgende Form bringen:

$$\sum_1^\infty \delta w_n \Big\{ \log w_n - \zeta \log w_{n+1} + \frac{w_n - \zeta w_{n-1}}{w_n} - \big((1-\zeta)n - 1\big) \log \zeta \Big\} = 0. \quad (359)$$

Daraus folgt, mit Rücksicht auf (358), als Minimumbedingung:

$$\log w_n - \zeta \log w_{n+1} + \frac{w_n - \zeta w_{n-1}}{w_n} - \big((1-\zeta)n - 1\big) \log \zeta \quad (360)$$

ist unabhängig von $n$.

Die Lösung dieser Funktionalgleichung ist:

$$w_n = (1-\zeta)\zeta^{n-1}, \quad (361)$$

denn sie befriedigt sowohl (360), als auch (353) und (354).

Digitized by Google

Hiermit wird aus (356):

$$\Phi = 0. \tag{362}$$

**§ 189.** Um schließlich zu zeigen, daß der Wert (362) von $\Phi$ auch wirklich der Minimalwert ist, bilden wir aus (357) die zweite Variation:

$$\delta^2 \Phi = \sum_1^\infty (\delta w_n - \zeta \delta w_{n-1}) \frac{\delta w_n}{w_n} - \frac{\zeta \delta w_{n-1}}{w_n} \delta w_n + \frac{\zeta w_{n-1}}{w_n^2} \delta w_n^2,$$

wobei alle mit den zweiten Variationen $\delta^2 w_n$ behafteten Glieder weggelassen sind, da ihre Koeffizienten nach (360) von $n$ unabhängig sind und da $\sum_1^\infty \delta^2 w_n = 0$.

Dies ergibt mit Rücksicht auf (361):

$$\delta^2 \Phi = \sum_1^\infty \frac{2 \delta w_n^2}{(1-\zeta)\zeta^{n-1}} - \frac{2\zeta \delta w_{n-1} \delta w_n}{(1-\zeta)\zeta^{n-1}}$$

oder

$$\delta^2 \Phi = \frac{2\zeta}{1-\zeta} \sum_1^\infty \frac{\delta w_n^2}{\zeta^n} - \frac{\delta w_{n-1} \delta w_n}{\zeta^{n-1}}.$$

Daß die hier auftretende Summe:

$$\frac{\delta w_1^2}{\zeta} - \frac{\delta w_1 \delta w_2}{\zeta} + \frac{\delta w_2^2}{\zeta^2} - \frac{\delta w_2 \delta w_3}{\zeta^2} + \frac{\delta w_3^2}{\zeta^3} - \frac{\delta w_3 \delta w_4}{\zeta^3} + \cdots \tag{363}$$

wesentlich positiv ist, läßt sich erkennen durch ihre Zerlegung in eine Reihe von Quadraten. Wir schreiben sie nämlich in der Form:

$$\sum_1^\infty \frac{1-\alpha_n}{\zeta^n} \delta w_n^2 - \frac{\delta w_n \delta w_{n+1}}{\zeta^n} + \frac{\alpha_{n+1}}{\zeta^{n+1}} \delta w_{n+1}^2,$$

welche für beliebige $\alpha$ mit (363) identisch ist, falls nur $\alpha_1 = 0$. Nun lassen sich die $\alpha$ so bestimmen, daß jedes Glied der letzten Summe ein reines Quadrat ist, d. h. daß

$$4 \cdot \frac{1-\alpha_n}{\zeta^n} \cdot \frac{\alpha_{n+1}}{\zeta^{n+1}} = \left(\frac{1}{\zeta^n}\right)^2$$

oder:

$$\alpha_{n+1} = \frac{\zeta}{4(1-\alpha_n)}. \tag{364}$$

Digitized by Google

Mittels dieser Rekursionsformel sind die $\alpha$ leicht zu berechnen. Die ersten Werte sind:

$$\alpha_1 = 0, \qquad \alpha_2 = \frac{\zeta}{4}, \qquad \alpha_3 = \frac{\zeta}{4-\zeta}, \ldots$$

Bei Fortsetzung des Verfahrens bleibt $\alpha_n$ immer positiv und kleiner als $\alpha' = \frac{1}{2}(1 - \sqrt{1-\zeta})$. Um diesen Satz zu beweisen, zeigen wir, daß, wenn er für $\alpha_n$ richtig ist, er auch für $\alpha_{n+1}$ zutrifft. Wir setzen also voraus, daß $\alpha_n$ positiv und $< \alpha'$. Dann ist nach (364) $\alpha_{n+1}$ positiv und $< \frac{\zeta}{4(1-\alpha')}$. Aber $\frac{\zeta}{4(1-\alpha')} = \alpha'$. Folglich $\alpha_{n+1} < \alpha'$. Da nun die gemachte Voraussetzung für $n = 1$ wirklich zutrifft, so gilt sie allgemein. — Die Summe (363) ist also wesentlich positiv, und daher der Wert (362) von $\Phi$ wirklich ein Minimum, wodurch die Vermehrung der Entropie allgemein nachgewiesen ist.

Der Grenzfall (361), in welchem die Entropievermehrung verschwindet, entspricht natürlich dem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Strahlung und Oszillatoren, wie man auch direkt durch Vergleichung von (361) mit (271), (265) und (350) erkennt.

**§ 190. Schluß.** Die hier entwickelte Theorie der irreversiblen Strahlungsvorgänge gibt eine Erklärung dafür, wie in einem durchstrahlten, von Oszillatoren aller möglichen Eigenschwingungen erfüllten Hohlraum bei beliebig angenommenem Anfangszustand sich mit der Zeit ein stationärer Zustand herstellt, indem die Intensitäten und Polarisationen aller Strahlen sich nach Größe und Richtung gegenseitig ausgleichen. Aber die Theorie läßt noch eine wesentliche Lücke. Denn sie behandelt nur die Wechselwirkungen zwischen Strahlen und Oszillatorschwingungen der nämlichen Periode. Für eine bestimmte Schwingungszahl ist die vom zweiten Hauptsatz der Thermodynamik geforderte Vermehrung der Entropie in jedem Zeitelement bis zur Erreichung des Maximalwertes auf direktem Wege nachgewiesen. Aber für alle Schwingungszahlen zusammengenommen bedeutet das so erreichte Maximum noch nicht das absolute Maximum der Entropie des Systems, und der entsprechende Strahlungszustand bezeichnet im allgemeinen nicht das absolut stabile Gleichgewicht (vgl. § 27). Denn darüber, wie sich Strahlungsintensitäten, die verschiedenen

Digitized by Google

Schwingungszahlen entsprechen, gegenseitig ausgleichen, wie sich also aus einer anfangs vorhandenen beliebigen spektralen Energieverteilung mit der Zeit die normale, der schwarzen Strahlung entsprechende Energieverteilung entwickelt, erteilt diese Theorie keinerlei Aufschluß. Die hier der Betrachtung zugrunde gelegten Oszillatoren beeinflussen eben nur die Intensitäten der Strahlen, die ihrer Eigenschwingung entsprechen, sie vermögen aber nicht, deren Schwingungszahlen zu verändern, solange sie keine anderen Wirkungen ausüben und erleiden als daß sie strahlende Energie emittieren und absorbieren.[1]

Um einen Einblick in diejenigen Vorgänge zu erhalten, durch welche sich in der Natur der Austausch von Energie zwischen Strahlen verschiedener Schwingungszahlen vollzieht, bedürfte es jedenfalls auch der Untersuchung des Einflusses, welchen eine Bewegung der Oszillatoren und der zwischen ihnen hin- und herfliegenden Elektronen auf die Strahlungsvorgänge ausübt. Denn sobald die Oszillatoren und die Elektronen sich bewegen, kommt es zu Zusammenstößen zwischen ihnen, und bei jedem Zusammenstoß müssen Wirkungen ins Spiel treten, welche die Schwingungsenergie der Oszillatoren noch in ganz anderer und in viel radikalerer Weise beeinflussen, als die einfache Emission und Absorption strahlender Energie. Das Endresultat aller derartiger Stoßwirkungen läßt sich allerdings mit Hilfe der im dritten Abschnitt angestellten Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen voraussehen; wie im einzelnen und in welchen Zeiträumen aber dies Resultat zustande kommt, dies zu lehren wird erst die Aufgabe einer künftigen Theorie sein. Von einer solchen Theorie sind dann sicherlich auch weitergehende Aufschlüsse über die Konstitution der in der Natur wirklich vorhandenen Oszillatoren zu erwarten, schon deshalb, weil sie jedenfalls auch eine nähere Erklärung für die physikalische Bedeutung des universellen Wirkungselements bringen muß, welche der des elektrischen Elementarquantums sicherlich nicht nachsteht.

[1] Vgl. P. Ehrenfest, Wien. Ber. **114** [2a], p. 1301, 1905. Ann. d. Phys. **36**, p. 91, 1911. — H. A. Lorentz, Phys. Zeitschr. **11**, p. 1244, 1910. — H. Poincaré. Journ. de Phys. (5) **2**, p. 5, p. 347, 1912.

Digitized by Google

# Verzeichnis

der vom Verfasser bisher veröffentlichten Schriften aus dem Gebiete der Wärmestrahlung und Quantenhypothese mit Angabe derjenigen Paragraphen dieses Buches, in denen der nämliche Gegenstand behandelt ist.


Absorption und Emission elektrischer Wellen durch Resonanz. Sitzungsber. d. k. preuß. Akad. d. Wissensch. vom 21. März 1895, p. 289—301. Wied. Ann. **57**, p. 1—14, 1896.

Über elektrische Schwingungen, welche durch Resonanz erregt und durch Strahlung gedämpft werden. Sitzungsber. d. k. preuß. Akad. d. Wissensch. vom 20. Februar 1896, p. 151—170. Wied. Ann. **60**, p. 577—599, 1897.

Über irreversible Strahlungsvorgänge. (Erste Mitteilung.) Sitzungsber. d. k. preuß. Akad. d. Wissensch. vom 4. Februar 1897, p. 57—68.

Über irreversible Strahlungsvorgänge. (Zweite Mitteilung.) Sitzungsber. d. k. preuß. Akad. d. Wissensch. vom 8. Juli 1897, p. 715—717.

Über irreversible Strahlungsvorgänge. (Dritte Mitteilung.) Sitzungsber. d. k. preuß. Akad. d. Wissensch. vom 16. Dezember 1897, p. 1122—1145.

Über irreversible Strahlungsvorgänge. (Vierte Mitteilung.) Sitzungsber. d. k. preuß. Akad. d. Wissensch. vom 7. Juli 1898, p. 449—476.

Über irreversible Strahlungsvorgänge. (Fünfte Mitteilung.) Sitzungsber. d. k. preuß. Akad. d. Wissensch. vom 18. Mai 1899, p. 440—480. (§§ 144 bis 190. § 164.)

Über irreversible Strahlungsvorgänge. Ann. d. Phys. **1**, p. 69—122, 1900. (§§ 144—190. § 164.)

Entropie und Temperatur strahlender Wärme. Ann. d. Phys. **1**, p. 719 bis 737, 1900. (§ 101. § 166.)

Über eine Verbesserung der Wienschen Spektralgleichung. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **2**, p. 202—204, 1900. (§ 156.)

Ein vermeintlicher Widerspruch des magneto-optischen Faraday-Effektes mit der Thermodynamik. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **2**, p. 206—210, 1900.

Kritik zweier Sätze des Herrn W. Wien. Ann. d. Phys. **3**, p. 764—766, 1900.

Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **2**, p. 237—245, 1900. (§§ 141—143. § 156 f. § 163.)

Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum. Ann. d. Phys. **4**, p. 553—563, 1901. (§§ 141—143. §§ 156—162.)


Digitized by Google

Über die Elementarquanta der Materie und der Elektrizität. Ann. d. Phys. 4, p. 564—566, 1901. (§ 163.)

Über irreversible Strahlungsvorgänge (Nachtrag). Sitzungsber. d. k. preuß. Akad. d. Wissensch. vom 9. Mai 1901, p. 544—555. Ann. d. Phys. **6**, p. 818—831, 1901. (§§ 185—189.)

Vereinfachte Ableitung der Schwingungsgesetze eines linearen Resonators im stationär durchstrahlten Felde. Physikalische Zeitschrift **2**, p. 530 bis p. 534, 1901.

Über die Natur des weißen Lichtes. Ann. d. Phys. **7**, p. 390—400, 1902. (§§ 107—112. § 170—174.)

Über die von einem elliptisch schwingenden Ion emittierte und absorbierte Energie. Archives Néerlandaises, Jubelband für H. A. Lorentz, 1900, p. 164—174. Ann. d. Phys. **9**, p. 619—628, 1902.

Über die Verteilung der Energie zwischen Äther und Materie. Archives Néerlandaises, Jubelband für J. Bosscha, 1901, p. 55—66. Ann. d. Phys. **9**, p. 629—641, 1902. (§§ 121—132.)

Bemerkung über die Konstante des Wienschen Verschiebungsgesetzes. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **8**, p. 695—696, 1906. (§ 161.)

Zur Theorie der Wärmestrahlung. Ann. d. Phys. **31**, p. 758—768, 1910.

Eine neue Strahlungshypothese. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **13**, p. 138—148, 1911. (§ 147.)

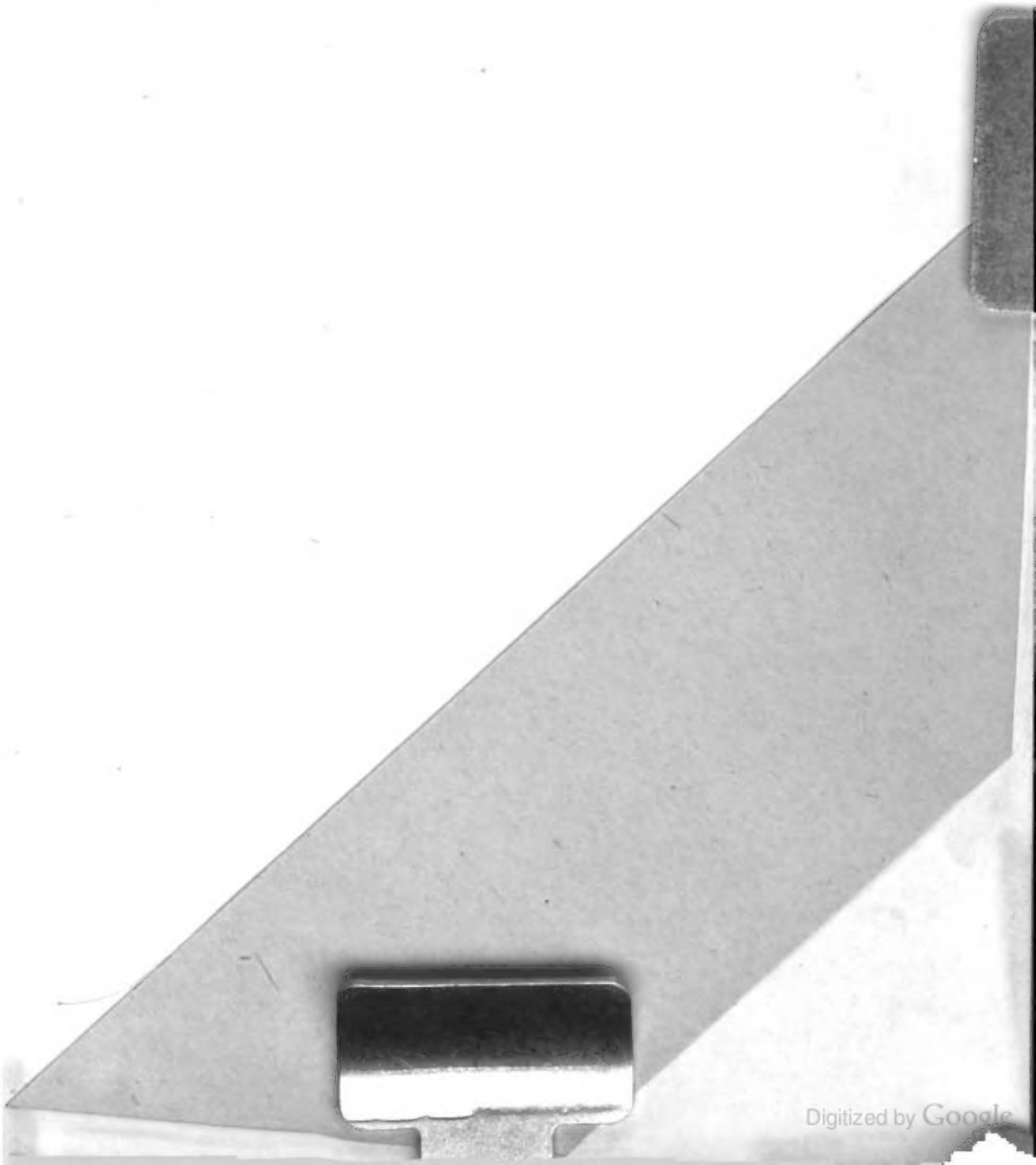
Zur Hypothese der Quantenemission. Sitzungsber. d. k. preuß. Akad. d. Wissensch. vom 13. Juli 1911, p. 723—731. (§§ 150—152.)

Über neuere thermodynamische Theorien (Nernstsches Wärmetheorem und Quantenhypothese). Ber. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft **45**, p. 5—23, 1912. Physikalische Zeitschrift **13**, p. 165—175, 1912. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1912. (§§ 120—125.)

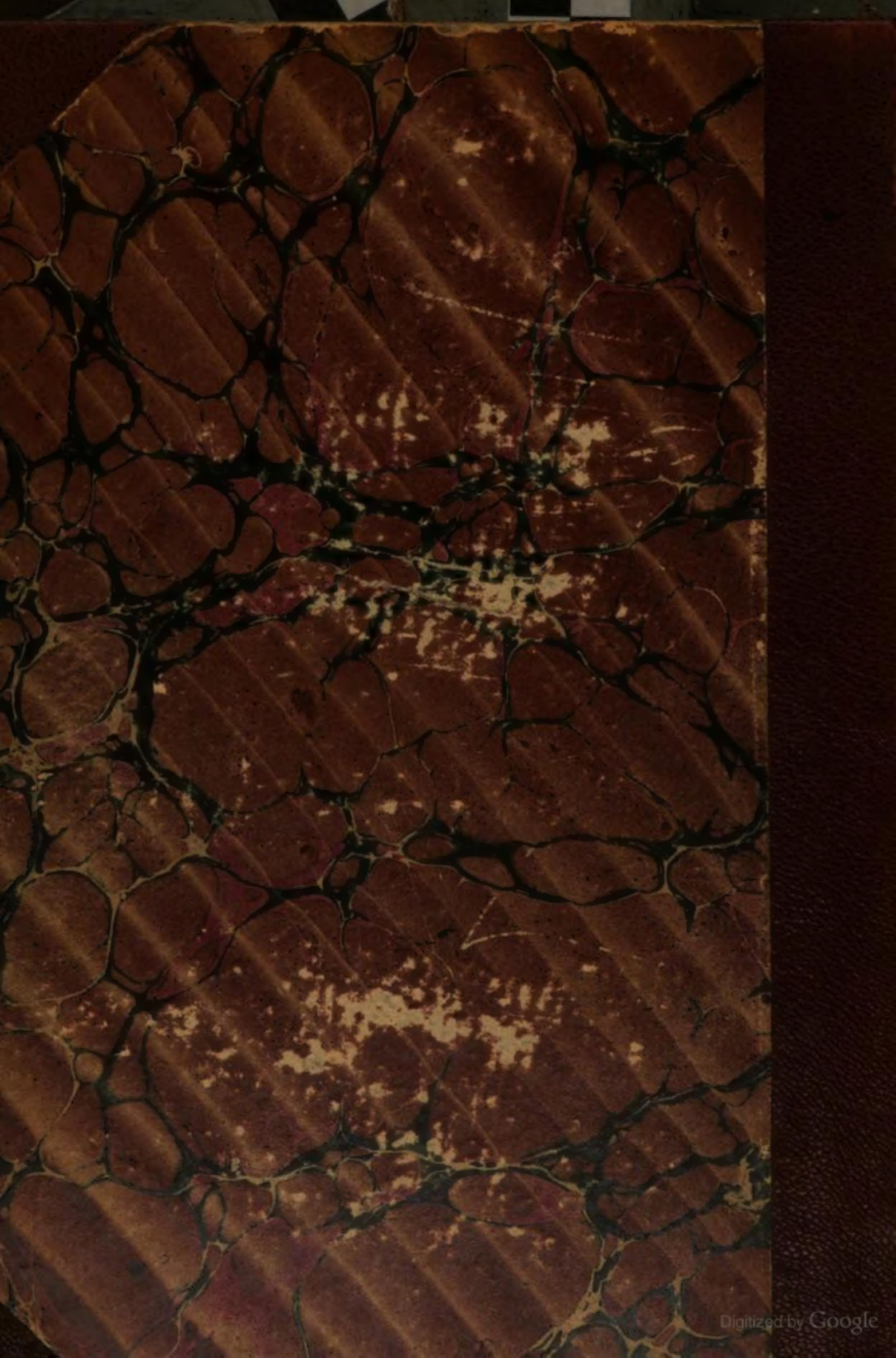
Über die Begründung des Gesetzes der schwarzen Strahlung. Ann. d. Phys. **37**, p. 642—656, 1912. (§§ 145—156.)

Digitized by Google

UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06796 3663



Digitized by Google


Digitized by Google